

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-066830

(43)Date of publication of application : 16.03.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/097

G03G 9/083

G03G 9/09

G03G 9/08

(21)Application number : 11-239587

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 26.08.1999

(72)Inventor : HIRATSUKA KAORI  
TANIGAWA HIROHIDE

(54) TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent decrease in developing characteristics even when printing is repeatedly stopped at a low humidity and at a high humidity by using the reaction product of a specified zirconium and aromatic carboxylic acid.

SOLUTION: The toner contains at least a binder resin, coloring agent and organic metal compound. The organic metal compound is an organic zirconium compound produced by the reaction of zirconium and aromatic carboxylic acid (however, the aromatic carboxylic acid does not have carboxyl groups in adjacent carbon atoms in the aromatic ring). The organic zirconium compound contains 1.0 to 2.0 mol of the aromatic carboxylic acid unit per 1 mol of zirconium atom. Or, the organic zirconium compound contains 1.2 to 1.8 mol of the aromatic carboxylic acid unit. Further, the organic zirconium compound is internally added by 0.1 to 10 parts by weight to 100 parts by weight of the binder resin. Or, the organic zirconium compound is externally added as an external additive by 0.01 to 5 parts by weight to 100 parts by weight of the binder resin to the toner particles.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



620010170001066830

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-66830

(P2001-66830A)

(43) 公開日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーム* (参考)
G 0 3 G	9/097	G 0 3 G	9/08
	9/083		3 4 4
	9/09		1 0 1
	9/08		3 6 1
			3 6 5
			3 7 2
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 30 頁)			

(21) 出願番号	特願平11-239587	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成11年8月26日 (1999.8.26)	(72) 発明者	平塚 香織 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	谷川 博英 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(74) 代理人	100085006 弁理士 世良 和信 (外1名)
		Fターム (参考)	2H005 AA02 AA06 AA08 AA21 CA14 CA21 CA22 CA25 DA01 EA05 EA06 EA07 EA10

(54) 【発明の名称】 トナー

## (57) 【要約】

【課題】 優れた現像性および高画質の画像が得られ、定着部材からの画像汚れがなく、且つ、クリーニング不良が生じないトナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤及び有機金属化合物を有するトナーであり、該有機金属化合物はジルコニウムと芳香族カルボン酸（ただし、該芳香族カルボン酸が芳香族環の隣り合う炭素にカルボキシル基を有さない）より反応生成した有機ジルコニウム化合物であって、該有機ジルコニウム化合物がジルコニウム原子1モルに対し該芳香族カルボン酸単位を1.0～2.0モル含有することを特徴とする。

1

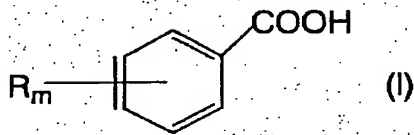
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂、着色剤及び有機金属化合物を有するトナーであり、該有機金属化合物はジルコニウムと芳香族カルボン酸（ただし、該芳香族カルボン酸は芳香族環の隣り合う炭素にカルボキシル基を有さない）より反応生成した有機ジルコニウム化合物であって、該有機ジルコニウム化合物がジルコニウム原子 1 モルに対し該芳香族カルボン酸単位を 1.0～2.0 モル含有することを特徴とするトナー。

【請求項 2】 該有機ジルコニウム化合物が該芳香族カルボン酸単位を 1.2～1.8 モル含有することを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】 該芳香族カルボン酸が、下記式（I）で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

## 【化 1】



【一般式（I）において、Rは、アルキル基；シクロアルキル基；アルケニル基；アルコキシ基；水酸基；アシルオキシ基；アルコキシカルボニル基；アシル基；カルボキシル基；アルキル基で置換されていてもよいアリール基、アルアルキル基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基；ハロゲン原子；ニトロ基；アルキル基、アリール基、アシル基で置換されていてもよいアミノ基、カルバモイル基；メルカプト基から選ばれる置換基を表わし、mは0～5の整数を表す。また、Rが複数個存在する場合、これらは互いに同一であっても異なってもよい。さらに、置換基Rは相互に連結して脂肪族環、芳香族環あるいは複素環を形成してもよく、この場合、これらの環は、前記置換基Rと同様の置換基rを1～8個有していてもよく、置換基rが複数個存在する場合には、これらは互いに同一であっても異なってもよい。】

【請求項 4】 該芳香族カルボン酸がアルキル基を有する安息香酸であることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 5】 該有機ジルコニウム化合物が結着樹脂 100 重量部に対し 0.1～10 重量部内添されている請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 6】 トナーがトナー粒子と該トナー粒子表面に外添された外添剤からなり、前記有機ジルコニウム化合物が外添剤として、結着樹脂 100 重量部に対し 0.01～5 重量部トナー粒子に外添されている請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 7】 該トナーの酸価が 0.5～100 mg K

2

OH/gであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 8】 該着色剤が磁性酸化鉄であり、結着樹脂 100 重量部に対し 20～200 重量部含有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 9】 該トナーがワックスを結着樹脂 100 重量部に対し 0.2～20 重量部含有していることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 10】 該トナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶成分のゲル透過クロマトグラフィ（GPC）により測定される分子量分布において分子量 3,000～30,000 の領域に少なくとも一つピークを有し、分子量 100,000～1,000,000 の領域に少なくとも一つピークを有することを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のトナー。

【請求項 11】 該着色剤は非磁性の着色剤であり結着樹脂 100 重量部に対し 0.1～20 重量部含有することを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載のトナー。

【請求項 12】 該トナーは重量平均径が 2.5～10 μmであることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録のような画像形成方法における静電荷潜像を顕像化するための静電荷像現像用トナーまたはトナージェット方式の画像形成方法に使用されるトナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】トナーは、現像される静電潜像の極性に応じて、正または負の電荷を有する必要がある。

【0003】トナーに電荷を保有せしめるためには、トナーの成分である樹脂の摩擦帯電性を利用することも出来るが、この方法ではトナーの帯電が安定しないので、濃度の立ち上がりが遅く、カブリ易い。そこで、所望の摩擦帯電性をトナーに付与するために帯電制御剤を添加することが行われている。

【0004】今日、当該技術分野で知られている帯電制御剤としては、負摩擦帯電性帯電制御剤として、モノアゾ染料の金属錯塩、ジカルボン酸、カルボン酸、芳香族ジオール等の金属錯塩、酸成分を含む樹脂等が知られている。正摩擦帯電性帯電制御剤として、ニグロシン染料、アジン染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム塩を側鎖に有するポリマー等が知られている。

【0005】しかしながら、これらの帯電制御剤のほとんどは、有色でありカラートナーには不向きである。そして、カラートナーに適用可能な、無色、白色あるいは淡色のものは、性能的に不十分なものが多い。それらは

ハイライトの均一性が得られなかったり、耐久試験での画像濃度の変動が大きい等の欠点を有する。

【0006】この他、帯電制御剤によっては、以下のような欠点を有する。画像濃度とカブリのバランスが取りにくい、高湿環境で、十分な画像濃度を得にくい、樹脂への分散性が悪い、保存安定性、定着性、耐オフセット性に悪影響を与えるという点が挙げられる。

【0007】従来、芳香族カルボン酸類の金属錯体、金属塩は、特開昭53-127726号公報、特開昭57-111541号公報、特開昭57-124357号公報、特開昭57-104940号公報、特開昭61-69073号公報、特開昭61-73963号公報、特開昭61-267058号公報、特開昭62-105156号公報、特開昭62-145255号公報、特開昭62-163061号公報、特開昭63-208865号公報、特開平3-276166号公報、特開平4-84141号公報、特開平8-160668号公報、特開平9-124659号公報、特開平9-281750号公報を始めとして、いくつかの提案がなされている。

【0008】しかしながら、これらの公報に提案されているのは、摩擦帯電付与という観点からはいずれも優れたものであるが、簡易な現像器構成で環境変動、経時、使用状況に関わらず、安定した現像性の得られるものは少ない。また、補給を繰り返す長期にわたる耐久的な使用においても安定した現像性が得られるものも少ない。更に、他の原材料の影響があり、他の原材料への制約が発生するものも多い。以上のようなすべての項目において満足するものは無いのが現状である。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解消したトナーを提供することにある。

【0010】本発明の目的は、低湿下および高湿下で休止を繰り返しても現像特性の低下を生じないトナーを提供することにある。

【0011】本発明の目的は、長期にわたる耐久的な使用においても濃度変動等の現像特性変化の少ないトナーを提供することにある。

【0012】本発明の目的は、機械的強度が強くまた流動性の変化が小さく、安定した現像特性、クリーニング特性が得られるトナーを提供することにある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するためにトナーの組成について鋭意研究を重ねた結果、ジルコニウムと芳香族カルボン酸との反応生成物を用いることにより、立ち上がりの良さ、混合安定性の良さを保持しつつ、高湿環境の放置においても高い帯電量を得、低湿環境においても帯電過剰となることのないトナーを得ることができることを見出し、さらに、前記有機ジルコニウム化合物は透明性に優れることから、カラートナーに用いても鮮明な色彩画像が得られること

を見出し、本発明を完成させた。また、本発明のトナーは、芳香族カルボン酸を有機ジルコニウム化合物の反応生成物基準で20wt%未満で含有していてもよく、ジルコニウム元素基準でハフニウム元素を20wt%未満で含んでいてもよい。

【0014】すなわち、本発明は以下の通りである。

(1) 少なくとも結着樹脂、着色剤及び有機金属化合物を有するトナーであり、該有機金属化合物はジルコニウムと芳香族カルボン酸（ただし、該芳香族カルボン酸は芳香族環の隣り合う炭素にカルボキシル基を有さない）より反応生成した有機ジルコニウム化合物であって、該有機ジルコニウム化合物がジルコニウム原子1モルに対し該芳香族カルボン酸単位を1.0～2.0モル含有することを特徴とするトナー。

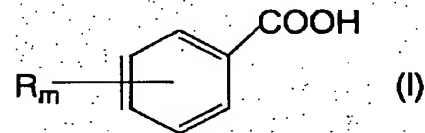
(2) 該有機ジルコニウム化合物が該芳香族カルボン酸単位を1.2～1.8モル含有することを特徴とする

(1)のトナー。

(3) 該芳香族カルボン酸が、下記式(1)で示される化合物であることを特徴とする(1)のトナー。

【0015】

【化2】



【一般式(1)において、Rは、アルキル基；シクロアルキル基；アルケニル基；アルコキシ基；水酸基；アシルオキシ基；アルコキシカルボニル基；アシル基；カルボキシル基；アルキル基で置換されていてもよいアリール基、アルアルキル基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基；ハロゲン原子；ニトロ基；アルキル基、アリール基、アシル基で置換されていてもよいアミノ基、カルバモイル基；メルカプト基から選ばれる置換基を表わし、mは0～5の整数を表す。また、Rが複数個存在する場合、これらは互いに同一であっても異なってもよい。さらに、置換基Rは相互に連結して脂肪族環、芳香族環あるいは複素環を形成してもよく、この場合、これらの環は、前記置換基Rと同様の置換基rを1～8個有していてもよく、置換基rが複数個存在する場合には、これらは互いに同一であっても異なってもよい。】

(4) 該芳香族カルボン酸がアルキル基を有する安息香酸であることを特徴とする(1)のトナー。

(5) 該有機ジルコニウム化合物が結着樹脂100重量部に対し0.1～10重量部内添されている(1)～(4)のいずれかのトナー。

(6) トナーがトナー粒子と該トナー粒子表面に外添された外添剤からなり、前記有機ジルコニウム化合物が外

添剤として、結着樹脂100重量部に対し0.01~5重量部トナー粒子に外添されている(1)~(4)のいずれかのトナー。

(7) 該トナーの酸価が0.5~100mg KOH/gであることを特徴とする(1)~(6)のいずれかのトナー。

(8) 該着色剤が磁性酸化鉄であり、結着樹脂100重量部に対し20~200重量部含有することを特徴とする(1)~(7)のいずれかのトナー。

(9) 該トナーがワックスを結着樹脂100重量部に対し0.2~20重量部含有していることを特徴とする(1)~(8)のいずれかのトナー。

(10) 該トナーのテトラヒドロフラン(THF)可溶成分のゲル透過クロマトグラフィ(GPC)により測定される分子量分布において分子量3,000~30,000の領域に少なくとも一つピークを有し、分子量100,000~1,000,000の領域に少なくとも一つピークを有することを特徴とする(1)~(9)のいずれかのトナー。

(11) 該着色剤は非磁性の着色剤であり結着樹脂100重量部に対し0.1~20重量部含有することを特徴とする(1)~(10)のいずれかのトナー。

(12) 該トナーは重量平均径が2.5~10 $\mu$ mであることを特徴とする(1)~(11)のいずれかのトナー。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明のトナーが含有する有機ジルコニウム化合物について説明する。

##### (1) 有機ジルコニウム化合物

本発明のトナーに用いる有機ジルコニウム化合物は、ジルコニウムと芳香族カルボン酸(ただし、該芳香族カルボン酸が芳香族環の隣り合う炭素にカルボキシル基を有さない)より反応生成した有機ジルコニウム化合物であって、該有機ジルコニウム化合物がジルコニウム原子1モルに対し該芳香族カルボン酸単位を1.0~2.0モル含有する化合物である。本発明においては、有機ジルコニウム化合物におけるジルコニウム原子と芳香族カルボン酸単位のモル比を上記範囲とすることにより、得られるトナーに優れた現像安定性を付与することが可能となる。

【0017】本発明に用いる有機ジルコニウム化合物としては、ジルコニウム原子1モルに対して芳香族カルボン酸単位を1.0~2.0モル含有する化合物であれば、芳香族カルボン酸の配位数、結合数、構造等は、特に制限されない。よって、本発明に用いる有機ジルコニウム化合物は、芳香族カルボン酸の配位数、結合数の異なる化合物や構造の異なる化合物等、複数の形態の化合物からなってもよい。

【0018】また、トナーにより優れた現像性を付与す

るためには、上記有機ジルコニウム化合物は、ジルコニウム原子1モルに対して芳香族カルボン酸単位を1.2~1.8モル含有することが好ましく、1.3~1.7モル含有することがさらに好ましい。

【0019】有機ジルコニウム化合物におけるジルコニウム原子1モルに対する芳香族カルボン酸単位の含有量が、上記範囲よりも小さすぎる場合には、摩擦帯電の立ち上がりが遅くなる傾向がでて、休止後における再開直後の濃度変化や濃度むら、かぶりの増加などが起きやすくなり、その回復が遅くなる。また、前記芳香族カルボン酸単位の含有量が、上記範囲よりも大きすぎると、長期放置したときなどに画像濃度の低下やかぶりの増加などの現像程度の悪化が見られる。

【0020】本発明に用いる有機ジルコニウム化合物を構成する芳香族カルボン酸は、ジルコニウムと結合可能であり、芳香族環の隣り合う炭素にカルボキシル基を有さない芳香族カルボン酸であれば、特に制限されないが、上記式(1)で示される化合物であることが、帯電の立ち上がりを良くし、画像濃度、カブリ、画質など現像性の安定を図るために好ましい。

【0021】また、本発明に用いる有機ジルコニウム化合物において、前記化合物を構成する芳香族カルボン酸を、アルキル基を置換基として有する安息香酸とすることにより、高い帯電量が得られ、画像濃度を高くすることができ、忠実な潜像再現をより高い画像品質で達成できる点で好ましい。

【0022】さらに、上記式(1)で表される芳香族カルボン酸として具体的には、以下に示す(1)~(5)の化合物を挙げることができる。なお、(1)~(5)の化合物がアルキル基を有する場合のアルキル基は、i-、t-等の接頭語がないものは全てノルマル(n-)のアルキル基である。

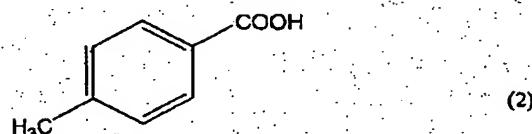
#### 【0023】

##### 【化3】



#### 【0024】

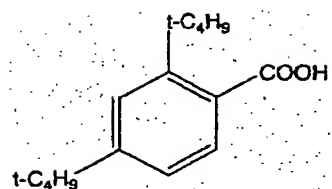
##### 【化4】



#### 【0025】

##### 【化5】

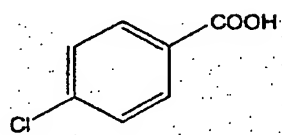
7



(3)

【0026】

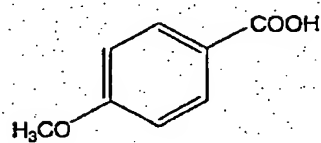
【化6】



(4)

【0027】

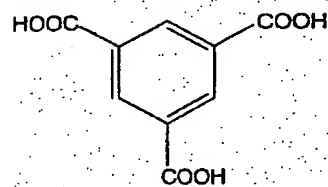
【化7】



(5)

【0028】

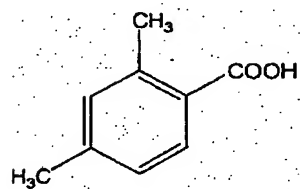
【化8】



(6)

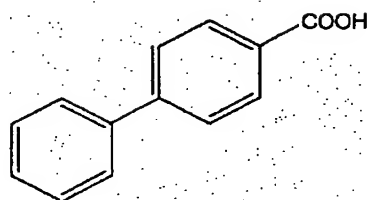
【0029】

【化9】



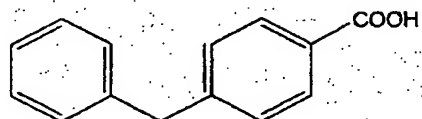
(7)

【0034】



(11)

【化14】



(12)

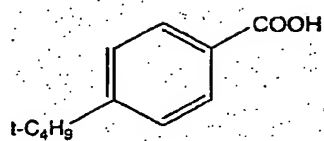
【0035】

【化15】

8

【0030】

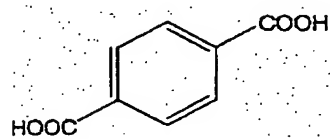
【化10】



(8)

【0031】

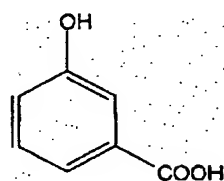
【化11】



(9)

【0032】

【化12】



(10)

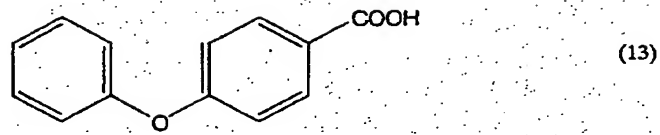
【0033】

【化13】

30

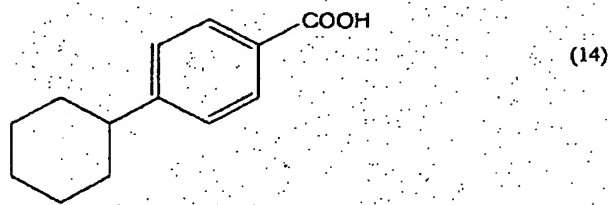
9

10



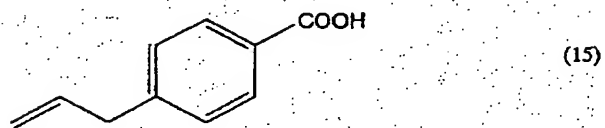
【0036】

【化16】



【0037】

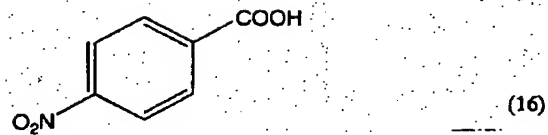
【化17】



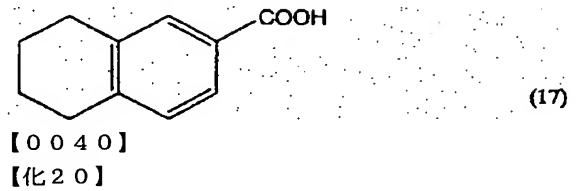
【0038】

【化19】

【化18】

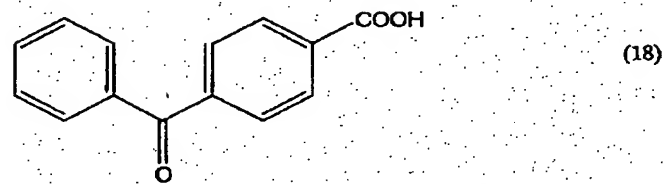


【0039】



【0040】

【化20】

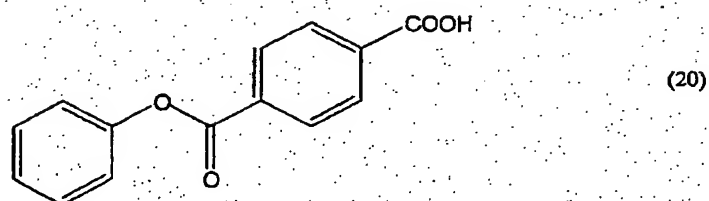
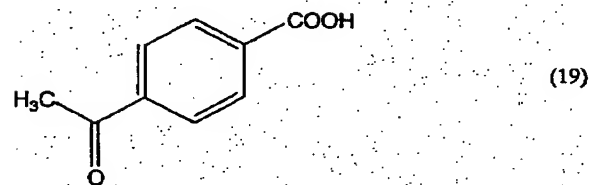


【0041】

【0042】

【化21】

【化22】

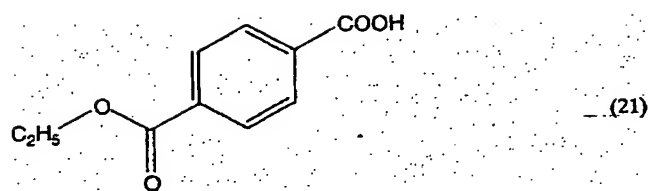


11

12

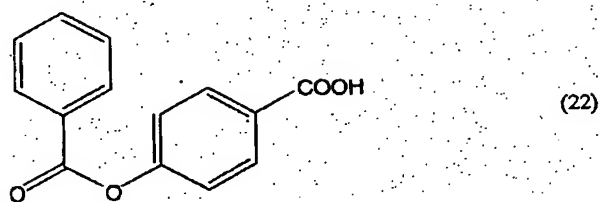
【0043】

【化23】



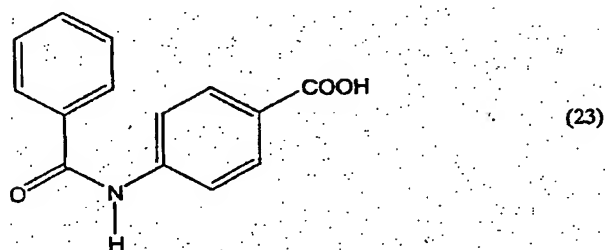
【0044】

【化24】



【0045】

【化25】

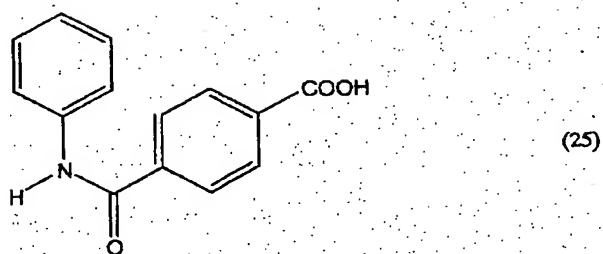
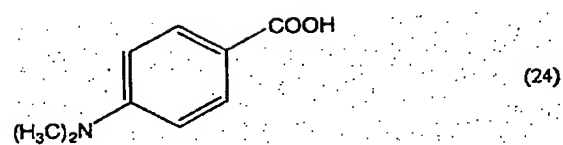


【0046】

【0047】

【化26】

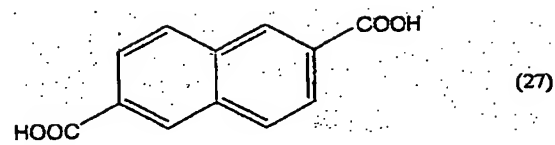
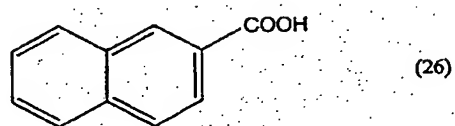
【化27】



【0048】

【化29】

【化28】



【0049】

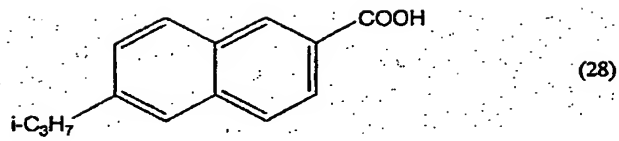
【0050】

【化30】



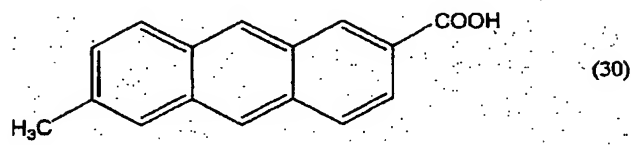
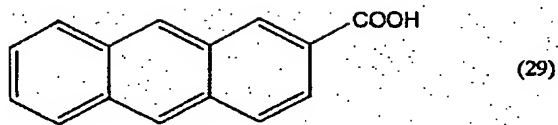
13

14



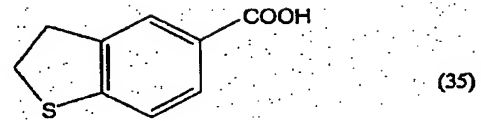
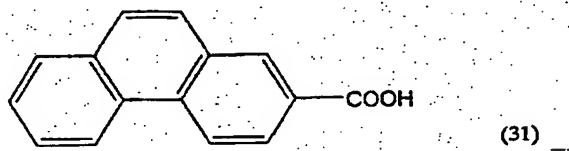
【0051】  
【化31】

【0052】  
【化32】



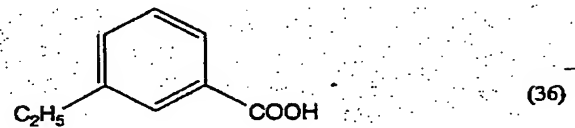
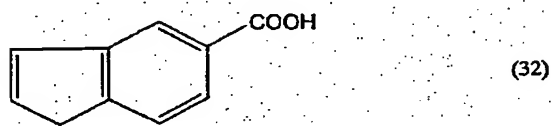
【0053】  
【化33】

【0057】  
【化37】



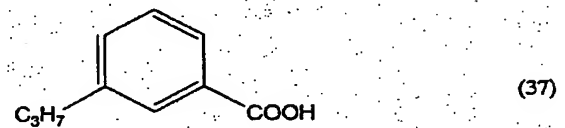
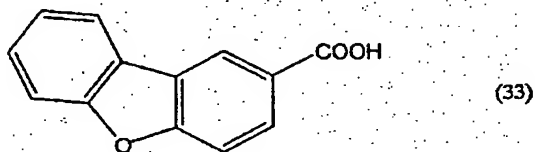
【0054】  
【化34】

【0058】  
【化38】



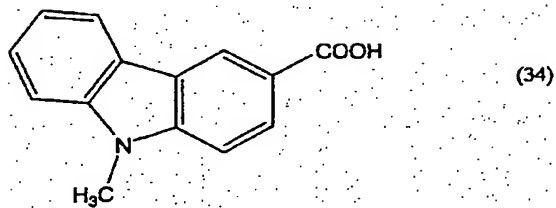
【0055】  
【化35】

【0059】  
【化39】



【0056】  
【化36】

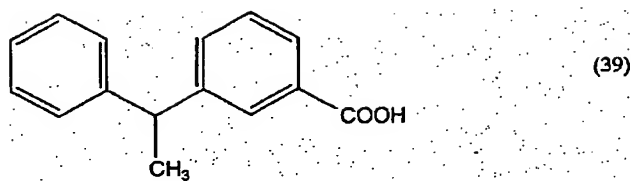
【0060】  
【化40】



【0061】  
【化41】

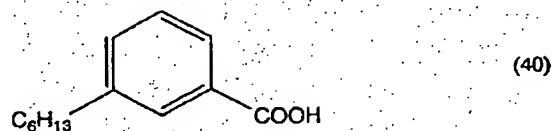
15

16



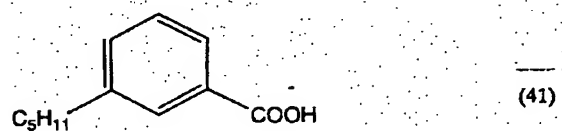
【0062】

【化42】



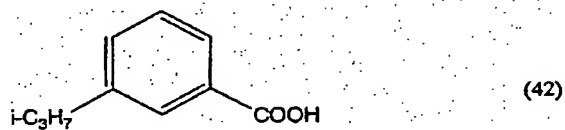
【0063】

【化43】



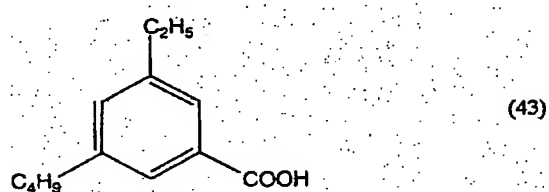
【0064】

【化44】



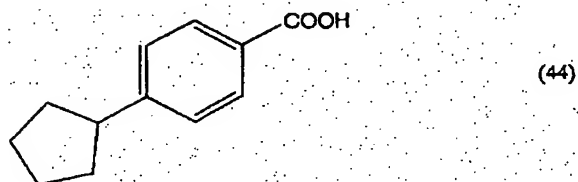
【0065】

【化45】



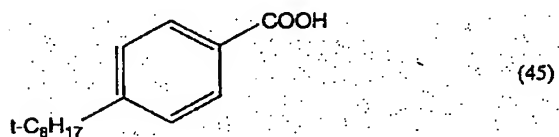
【0066】

【化46】



【0067】

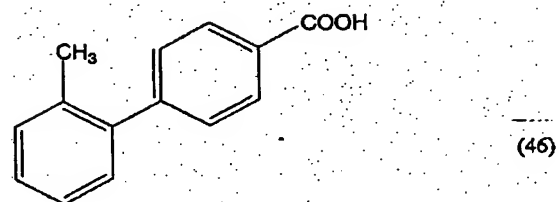
【化47】



【0068】

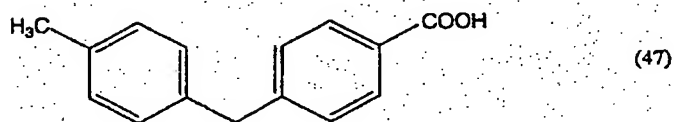
【化48】

30



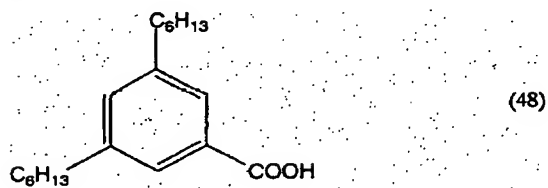
【0069】

【化49】



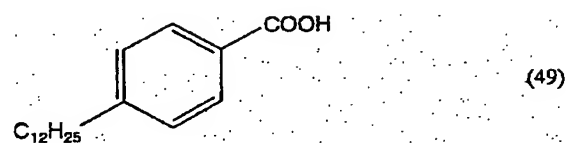
【0070】

【化50】



【0071】

【化51】

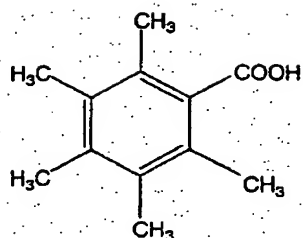


50

【0072】

17

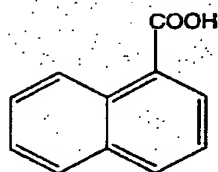
【化 5 2】



(50)

【0073】

【化 5 3】

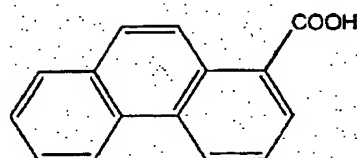


(51)

【0074】

【0077】

【化 5 7】



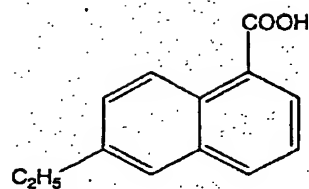
(55)

上記有機ジルコニウム化合物をトナーに含有させる方法としては、トナー内部に添加する方法と、トナー粒子表面に外添する方法がある。内添する場合の好ましい添加量としては、結着樹脂 100 重量部に対して 0.1～1.0 重量部、より好ましくは 0.5～5 重量部の範囲で用いられる。また、外添する場合は、トナー粒子に含まれる結着樹脂 100 重量部に対し 0.01～5 重量部が好ましく、より好ましくは 0.05～3 重量部であって、特にメカノケミカル的にトナー粒子表面に固着させるのが好ましい。

【0078】また、上記有機ジルコニウム化合物は、従来の技術で述べたような公知の電荷制御剤と組み合わせて使用することもできる。この様な電荷制御剤として、例えば、他の有機金属錯体、金属塩、キレート化合物で、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、ヒドロキシカルボン酸金属錯体、ジカルボン酸金属錯体、ポリオール金属錯体などがあげられる。そのほかには、カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、エステル類な

18

【化 5 4】

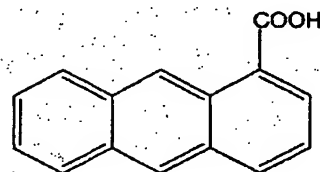


(52)

【0075】

【化 5 5】

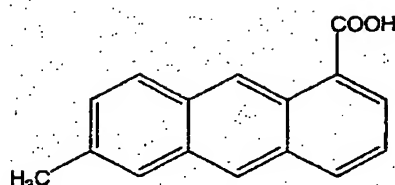
10



(53)

【0076】

【化 5 6】



(54)

どのカルボン酸誘導体や芳香族系化合物の縮合体などもあげられる。また、ビスフェノール類、カリックスアレーンなどのフェノール誘導体などを用いることも可能である。

【0079】さらに、上記有機ジルコニウム化合物を、磁性体を含有する磁性トナー、特に種々の異種元素を有する磁性酸化鉄を含有する磁性トナーや、一成分現像方法に用いられるトナーに適用することにより、優れた現像性が得られることを確認した。すなわち、小さな摩擦帯電機会で素早い帯電の立ち上がりと、高い帯電量を必要とする磁性トナーや一成分現像用トナーにとって、上記有機ジルコニウム化合物はこれらの要件を満たす好適な負帯電制御剤となるのである。以上のように一成分現像法に用いられるトナーにも好適に用いられ、非磁性の一成分現像方法に用いられるトナーにも最適である。

【0080】上記磁性トナーにおいては、異種元素の酸化物、水酸化物、異種元素を取り込んだ酸化鉄、異種元素を混晶させた酸化鉄が、水分子を吸着して、水分子の極性を利用した帯電の強調を効果的に行うことができるが、本発明においては、さらに、上記有機ジルコニウム化合物を、酸価を有する結着樹脂と共に用いることで、上記水分子の持つ極性を利用した帯電が強調される効果に大きく寄与するものである。また、上記有機ジルコニウム化合物を、融点の異なるワックスあるいは組成の異なるワックスの二種類以上と共に用いることで、非常に分散性を良好にすることができ、耐久性、帯電均一性を

19

向上させることができる。以上のようにして、トナーに上記有機ジルコニウム化合物を含有させることにより、低湿、高温環境での帯電量が十分になるだけでなく、長期間にわたる耐久的な使用における濃度低下も抑えられる。

【0081】本発明に用いる有機ジルコニウム化合物においては、ジルコニウム原子が八配位をとりやすいことと、カルボキシル基、水酸基などの酸素が配位し易いことなどから、ジルコニウム原子にカルボキシル基、水酸基などが配位または結合する機会が多くなる。結着樹脂として官能基にカルボキシル基、水酸基を有するスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂など酸価を有する結着樹脂と用いると、結着樹脂中へのなじみがよく分散性に優れ、トナー粒子中からの脱落を防ぎ、帯電均一化と帯電の耐久安定性が得られる。さらには、トナーの透明性への影響が小さくなり、カラートナーにとって鮮やかな色彩を表現するのに好ましいものとなる。また、結着樹脂のカルボキシル基、水酸基のジルコニウム原子への配位を介し、ポリマー鎖の架橋を施すことができるため、結着樹脂をゴム弾性の大きいものとすることができ、離型性に優れ、定着部材の汚れを効果的に防止できる。また、トナー製造時の熔融混練時に混練シェアをかけることができ、磁性体、顔料、染料の分散を向上させることができ、着色力の高い、色味の鮮明なトナーとすることができる。

【0082】本発明に用いる有機ジルコニウム化合物は、摩擦帯電能力にすぐれ、高い帯電量が得られるので、高い帯電量を必要とする磁性トナーにとって好適な荷電制御剤となるのである。さらに、有機ジルコニウム化合物自体の良好な分散性に加え、結着樹脂に酸価を有するものを用いると磁性体の分散性向上に働くので、耐久性、帯電均一性が得られるようになるのである。

【0083】また、本発明に用いる上記有機ジルコニウム化合物は、トナーに用いる結着樹脂の表面張力に何らかの影響を及ぼし、複数種のワックスと用いると、非常に離型性に優れることが見いだされた。このことから、トナーに上記有機ジルコニウム化合物を用いることにより、耐オフセット性に優れ、定着部材汚れ防止に効果のあるトナーとすることができる。また、酸価を有する結着樹脂と共に、用いると特にこの効果は大きい。

【0084】また、トナーに上記有機ジルコニウム化合物を用いることにより、放置によるトナーの現像性の低下からの回復が早く、例えば各環境で使用した後、長期にわたり休止した後の再使用時に画像濃度の低下があったとしても、濃度回復の早いトナーとすることができる。

【0085】さらに、トナーに上記有機ジルコニウム化合物を用いることにより、帯電不足、帯電過剰のトナーの発生が少なく、飛散するトナーが少なくなったり、新

20

旧トナーの混合による現像性の劣化が少なくなる。

【0086】例えば、トナー飛散により帯電ワイヤーに付着し、異常放電を起こし、潜像が乱れ、筋状の画像異常を生じたり、筋状の転写不良を発生するなどして画像欠陥が発生しやすくなるが、本発明のトナーは上記有機ジルコニウム化合物を含有することから、これらの現象を低減できる。このトナー飛散は接触帯電部材の場合にも融着や裏汚れの原因ともなるが、上記有機ジルコニウム化合物を含有する本発明のトナーはこれらの現象も軽減できる。また機内飛散そのものが減少するのでこれらによる画像汚れ等も軽減できる。

【0087】また、新旧トナーの混合時、例えば、現像装置のトナー容器のなかでトナーの激しい混合が生じたときに現像むらが生じることがあるが、本発明のトナーにおいては上記有機ジルコニウム化合物を含有することにより、これらの画像劣化を低減することができる。また帯電不良粒子発生によるハーフトーンの濃度むらを低減することができる。

【0088】本発明に用いる有機ジルコニウム化合物は、ジルコニウムと芳香族カルボン酸（ただし、芳香族環の隣り合う炭素にカルボキシル基を有さない）の反応生成物であって、芳香族カルボン酸がジルコニウム原子に上記モル比で配位または／および結合した有機ジルコニウム化合物である。この様な化合物として、具体的には、上記芳香族カルボン酸のジルコニウム塩等が挙げられる。

【0089】また、上記ジルコニウム塩として、具体的には、芳香族カルボン酸アニオンの1～4個と必要に応じてこれ以外のアニオンをジルコニウムの電荷に合わせて適宜有するジルコニウム塩が挙げられる。本発明に用いられるジルコニウム塩は、芳香族カルボン酸イオン数の異なるものの混合物であってもよい。

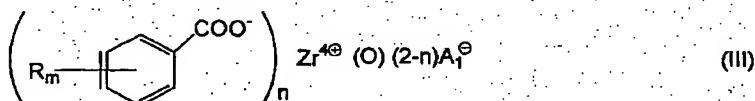
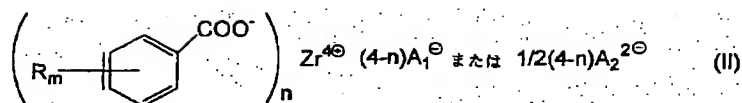
【0090】また、上述のように上記芳香族カルボン酸は、芳香族環の隣り合う炭素にカルボキシル基を有さないもので、ジルコニウム原子に結合してキレートを形成することがない。そのため、本発明に用いる有機ジルコニウム化合物は、結着樹脂との配位、結合を形成しやすく、効果的にトナー中に架橋構造を形成させることができ、トナーに堅牢さを与えることができる。この様にして、トナーには機械的強度が付与されてトナーの変化が少なくなり、安定した流動性が得られると共に、トナー物性の劣化を防止し、現像性やクリーニング特性に耐久安定性が得られる。

【0091】さらに、上記ジルコニウム塩として、具体的には、以下に示す一般式（II）、（III）等で表わされる構造を有する化合物から選ばれるものが挙げられる。

【0092】

【化58】

21



〔一般式 (II) および (III) において、R は、アルキル基；シクロアルキル基；アルケニル基；アルコキシ基；水酸基；アシルオキシ基；アルコキシカルボニル基；アシル基；カルボキシ基；アルキル基で置換されていてもよいアリール基、アルアルキル基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基；ハロゲン原子；ニトロ基；アルキル基、アリール基、アシル基で置換されていてもよいアミノ基、カルバモイル基；メルカプト基から選ばれる置換基を表わし、m は 0 ～ 5 の整数を表す。また、R が複数個存在する場合、これらは互いに同一であっても異なってもよい。さらに、置換基 R は相互に連結して脂肪族環、芳香族環あるいは複素環を形成してもよく、この場合、これらの環は、前記置換基 R と同様の置換基 r を 1 ～ 8 個有していてもよく、置換基 r が複数個存在する場合には、これらは互いに同一であっても異なってもよい。A<sub>1</sub> は、1 価のアニオンであり、例えばハロゲンイオン、水酸イオン、硝酸イオンまたはカルボン酸イオンを表す。A<sub>2</sub> は 2 価のアニオンであり、例えば硫酸イオン、リン酸水素イオンまたは炭酸イオンを表す。また、n は 1、2、3 または 4 を表す。〕  
本発明に、有機ジルコニウム化合物として上記ジルコニウム塩を用いる場合、これらのうちの 1 種が単独で用いられてもよく、あるいは 2 種以上が混合物として用いられてもよい。また、上記一般式 (II) や (III) で表わされる構造を有する化合物を用いる場合には、前記式において、アニオン A<sub>1</sub>、アニオン A<sub>2</sub> および酸イオンとなる芳香族カルボン酸類が異なる組み合わせの化合物の混合物を本発明に用いることが可能である。また、前記式において n の数が異なるジルコニウム塩の 2 種以上からなる混合物を本発明に用いてもよい。なお、上記各混合物を本発明に用いる場合、有機ジルコニウム化合物全体で、ジルコニウム原子 1 モルに対し芳香族カルボン酸単位を 1.0 ～ 2.0 モル含有すればよい。

【0093】結着樹脂中への上記ジルコニウム塩の分散性向上の観点あるいは帯電性向上の観点から、置換基 R としてはアルキル基、アルケニル基、カルボキシ基、水酸基またはアシルオキシ基が好ましい。上記置換基を有する芳香族カルボン酸類を有するジルコニウム塩を用いることにより、環境安定性、結着樹脂中への分散性、および耐久性に優れたトナーが得られる。

22

【0094】本発明における有機ジルコニウム化合物は、塩化酸化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、有機酸ジルコニウムなどのジルコニウム化合物を水、アルコール、アルコール水溶液に溶解し、芳香族カルボン酸やこれらのアルカリ金属塩を添加するか、あるいは芳香族カルボン酸とアルカリ剤とを添加することにより合成して得ることができる。反応生成物は、濾過後、水、アルコール、アルコール水溶液で洗浄して得られる。これらの有機ジルコニウム化合物は、アルコール水溶液などで再結晶し、アルコール洗浄または水洗浄で精製してもよい。

【0095】本発明において、有機ジルコニウム化合物が含有している芳香族カルボン酸単位の含有量を調整する手段としては、ジルコニウム化合物と芳香族カルボン酸の仕込み比、反応時間で制御する方法が挙げられる。また、ジルコニウム化合物溶液に芳香族カルボン酸類を滴下する際の滴下時間や反応温度を制御する方法も利用することができる。

【0096】本発明の有機ジルコニウム化合物に含有されるジルコニウム原子 1 モルに対する芳香族カルボン酸のモル数の算出方法の一例を下記に示すが、特にこれに限定されるものではない。

【0097】〈ジルコニウム原子の定量方法〉有機金属化合物、約 100 mg をビーカーに精秤し、塩酸又は硝酸等の酸で加熱分解し、分解液を希硝酸で定容し、さらに必要に応じて希釈する。上記の前処理で得られた溶液中のジルコニウム元素の濃度を ICP 発光分光分析法で算出する。このとき、同時にハフニウム元素量も定量できる。

【0098】本発明では、セイコーインスツルメンツ製；シーケンシャル型 ICP 発光分光分析装置 SPS 1200 VR を用い後は定法に従う。測定は前処理からの繰り返し数 3 (n = 3) の平行試験で実施する。

【0099】〈芳香族カルボン酸の定量方法〉有機金属化合物、約 100 mg をサンプル管に精秤し、塩酸又は硝酸等の酸で加熱分解し、ジルコニウムと芳香族カルボン酸とを解離させる。これに n-トリデカン (内部標準物) 10 mg と、アセトニトリル (10 ml) を加え、激しく振り混ぜて、解離した芳香族カルボン酸を溶解せしめる。この溶解液の 1 ml を 0.5 μm のフィルター

23

でろ過し、このろ液にN、Oービストリメチルシリルアセトアミド等のシリル化剤（カルボキシ基の数に応じて適量）を加え、激しく振り混ぜて分析試料とする。約20分放置後、上記試料のガスクロマトグラフィを行い、後は定法に従って、芳香族カルボン酸を定量する。

【0100】定量されたジルコニウム元素の含有量と、ジルコニウムの原子量とからジルコニウム原子のモル数を算出し、定量された芳香族カルボン酸の含有量と芳香族カルボン酸の分子量とから芳香族カルボン酸のモル数を算出し、その比を求める。

#### 【0101】(2) トナー

以下、上述の有機ジルコニウム化合物を含有する本発明のトナーについて説明する。

【0102】本発明のトナーに使用される結着樹脂の種類としては、スチレン系樹脂、スチレン系共重合樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂が挙げられる。

【0103】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するモノマーとしては、ビニルトルエンの如きスチレン誘導体；アクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル；メタクリル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチルの如きメタクリル酸エステル；マレイン酸；マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルの如き二重結合を有するジカルボン酸エステル；アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ブタジエン；塩化ビニル；酢酸ビニル、安息香酸ビニルの如きビニルエステル；エチレン、プロピレン、ブチレンの如きエチレン系オレフィン；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンの如きビニルケトン；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテルが挙げられる。これらのビニル系単量体が単独もしくは2以上で用いられる。

【0104】結着樹脂がスチレンーアクリル系樹脂の場合、テトラヒドロフラン（THF）可溶成分のゲル透過クロマトグラフィ（GPC）により測定される分子量分布において、分子量3,000～50,000の領域に少なくとも1つピークが存在し、分子量10<sup>5</sup>以上の領域に少なくとも1つピークが存在するのが好ましい。また、THF可溶成分は、分子量分布において10<sup>5</sup>以下の成分が50～90%となるような結着樹脂も好ましい。

24

【0105】さらに好ましくは、分子量3,000～30,000の領域に、最も好ましくは5,000～20,000の領域にメインピークを有するのが良い。また、分子量10<sup>5</sup>～10<sup>6</sup>の領域（より好ましくは、分子量10<sup>5</sup>～10<sup>7</sup>の領域）にサブピークを有するのが良い。

【0106】結着樹脂がポリエステル系樹脂の場合は、THF可溶成分の分子量分布において、分子量3,000～50,000の領域に少なくとも1つピークが存在するのが好ましい。また、THF可溶成分は、分子量分布において分子量10<sup>5</sup>以下の成分が60～100%となるような結着樹脂も好ましい。さらに好ましくは、分子量5,000～20,000の領域に少なくとも1つピークが存在するのが良い。

【0107】またトナーのTHF可溶成分のGPCにより測定される分子量分布において分子量3,000～50,000の領域にメインピークを有するものが好ましい。さらには、分子量3,000～30,000の領域に少なくとも一つのピークを有し、10<sup>5</sup>～10<sup>7</sup>の領域に少なくとも一つのピークを有するものが好ましい。

【0108】分子量分布において、この様なピークを有するトナーは、定着性、耐オフセット性及び保存性がバランス良く保たれる。

【0109】本発明で用いる有機ジルコニウム化合物を含有したトナーは、高温あるいは低温環境下においても帯電特性の変動が少なく、安定した現像特性を保持できると同時に、酸価を有する結着樹脂を用いた場合、分散性が非常によい上、トナーからの該有機ジルコニウム化合物の欠落が少ない為、耐久安定性に優れる。

【0110】結着樹脂中のカルボキシ基又は／及び水酸基のジルコニウムへの配位を介したポリマー鎖の架橋により、トナーの結着樹脂成分にゴム弾性を発現させることができる。

【0111】この結果、離型性に優れたトナーとすることができ、耐オフセット性に優れるばかりでなく、定着部材の汚染を防止するとともに、定着部での分離不良による転写材のつまり（ジャム）を防ぐことができる。

【0112】また、トナー粒子を強靱なものとすることができ、現像の耐久安定性が得られ、またクリーニング部での破砕が防止されクリーニング性が安定する。また、トナーの流動性を向上させ、該流動性の変化も小さくなるので、現像及びクリーニングの安定化の向上に寄与する。

【0113】更に、定着画像のグロスが抑えられ、濃度変動を小さくできる。また、定着画像も強靱になるので定着安定性が向上し、両面複写、多重複写やドキュメントフィーダーを利用した際にも、各部材を汚すことが少なくなるので、画像への汚れの発生を減少させることができる。本発明ではこの架橋がTHF不溶分が生じる程度になると、より効果的である。

25

【0114】好ましくは、トナーのTHF不溶分が1〜70wt%（トナーの燃焼残灰分を除くトナー基準）、更に好ましくは5〜60wt%（トナーの燃焼残灰分を除くトナー基準）であるときに上記効果が十分に発揮される。THF不溶分が上記範囲よりも大きすぎると定着性が低下し始めるので注意が必要である。

【0115】また、ジルコニウムとカルボキシル基又は／及び水酸基の架橋構造は、ジルコニウム原子が大きいこと、酸素原子と結合をつくりやすいことなどから他のアルミニウム、クロム、鉄又は亜鉛が形成した架橋構造より強固でありながら柔軟性に富んだものとなる。

【0116】従って、本発明のトナーは、離型性や強靱性がより優れる反面、定着性が低下しにくい。同量の架橋成分やTHF不溶分を含んでいてもその添加効果は大きく、バランスがよい。

【0117】また、ジルコニウムによる架橋の方が架橋量が少量でもその効果は大きく、多くなってもその弊害は小さなものとして行うことができる。

【0118】また、本発明のトナーは、現像剤担持体との摩擦帯電プロセスにおいて、優れた帯電付与能力を示すことが明らかになった。すなわち、酸価を有する結着樹脂と有機ジルコニウム化合物を含有したトナーについて、現像剤担持体材質との帯電能力をみると、現像剤担持体表面との少ない接触でも大きな帯電量が発生することがわかった。

【0119】本発明で用いられる結着樹脂は、酸価が1〜100mg KOH/gであることが好ましく、1〜70mg KOH/gがさらに良く、更に好ましくは1〜50mg KOH/gが良く、特には2〜40mg KOH/gであることが好ましい。結着樹脂の酸価が上記範囲よりも小さすぎる場合は、結着樹脂と有機ジルコニウム化合物との相互作用による現像安定性や耐久安定効果を十分に発揮しきれなかったり、架橋効果が現れにくい。一方、結着樹脂の酸価が上記範囲よりも小さすぎる場合は、結着樹脂の吸湿性が強くなり、画像濃度が低下し、カブリが増加する傾向がある。

【0120】またトナーから測定される酸価が0.5〜100mg KOH/gであるときに上記効果が十分に発揮される。さらには0.5〜50mg KOH/gであるとき、特には1.0〜40mg KOH/gであることが好ましい。

【0121】本発明において、トナー及び結着樹脂成分の酸価は、以下の方法により求める。

【0122】〈酸価の測定〉基本操作はJIS K-0070に準ずる。

1) 試料の粉碎品0.5〜2.0 (g)を精秤し、この重さをW (g)とする。

2) 300 (ml)のビーカーに試料を入れ、トルエン／エタノール (4/1)の混合液150 (ml)を加え溶解する。

26

3) 0.1mol/lのKOHのエタノール溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する（例えば、京都電子株式会社製の電位差滴定装置AT-400 (win workstation)とABP-410電動ビュレットを用いての自動滴定が利用できる）。

4) この時のKOH溶液の使用量をS (ml)とし、同時にブランクを測定し、この時のKOH溶液の使用量をB (ml)とする。

5) 次式により酸価を計算する。fはKOHのファクターである。

【0123】

【数1】酸価 (mg KOH/g) =  $\{(S-B) \times f \times 5.61\} / W$

本発明において、結着樹脂又はトナーのTHF（テトラヒドロフラン）を溶媒としたGPCによる分子量分布は、例えば、次の条件で測定される。

【0124】40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント値との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製あるいは昭和電工社製の、分子量が10<sup>2</sup>〜10<sup>7</sup>程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。なお、カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H (H<sub>XL</sub>)、G2000H (H<sub>XL</sub>)、G3000H (H<sub>XL</sub>)、G4000H (H<sub>XL</sub>)、G5000H (H<sub>XL</sub>)、G6000H (H<sub>XL</sub>)、G7000H (H<sub>XL</sub>)、TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0125】また、上記分子量測定のための試料は以下のようにして作製する。

【0126】測定対象の結着樹脂又はトナーのサンプルをTHF中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFとよく混ぜ（試料の合一体が無くなるまで）、更に12時間以上静置する。その時、試料のTHF中での放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.2〜0.5μm、例えばマイシヨリディスクH-25-2（東ソー社製）などが使用できる）を通過させたものをGPCの試料とする。また、試料濃度は、樹脂成分が、0.5〜5mg/mlとなるように調整する。

50 【0127】本発明において、結着樹脂そのもの又はト

27

ナーのTHF不溶分は以下のようにして測定される。

【0128】結着樹脂又はトナーのサンプル0.5～1.0gを秤量し(W<sub>1</sub>g)、円筒濾紙(例えば東洋濾紙社製No.86R)を入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF200mlを用いて10時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分溶液をエバポレーターした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶成分量を秤量する(W<sub>2</sub>g)。トナー中の燃焼残灰分の重さを求める(W<sub>3</sub>g)。

【0129】燃焼残灰分は以下の手順で求める。あらかじめ精秤した30mlの磁性るつばに約2.0gの試料を入れ精秤し、試料の重量(W<sub>a</sub>)gを精秤する。るつ

$$\text{THF不溶分} = \frac{(W_1 - (W_3 + W_2))}{W_1 - W_3} \times 100 \text{ (重量\%)} \quad 15$$

結着樹脂の場合、THF不溶分を下記式から求めてもよい。

【0133】

【数4】

$$\text{THF不溶分} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \text{ (重量\%)} \quad 20$$

結着樹脂の酸価を調整するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、α-エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸、ビニル酢酸、イソクロトン酸、アングリカ酸などのアクリル酸及びそのα-或いはβ-アルキル誘導体；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、アルケニルコハク酸、イタコン酸、メサコン酸、ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体又は無水物が挙げられる。このようなモノマーは、単独、或いは混合して、他のモノマーと共に重合させることにより所望の結着樹脂を作ることができる。この中でも、特に不飽和ジカルボン酸のモノエステル誘導体を用いることが酸価値をコントロールする上で好ましい。

【0134】例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノアリル、マレイン酸モノフェニル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノフェニルなどのようなα、β-不飽和ジカルボン酸のモノエステル類；n-ブテニルコハク酸モノブチル、n-オクテニルコハク酸モノメチル、n-ブテニルマロン酸モノエチル、n-ドデセニルグルタル酸モノメチル、n-ブテニルアジピン酸モノブチルのようなアルケニルジカルボン酸のモノエステル類などが挙げられる。

【0135】以上のようなカルボキシル基含有モノマーは、結着樹脂を構成するための全モノマー100重量部に対し0.1～20重量部、好ましくは0.2～15重

28

量を電気炉に入れ約900℃で3時間加熱し、電気炉中で放冷し、常温下でデシケーター中に1時間以上放冷させた後、るつば重量を精秤する。ここから燃焼残灰分(W<sub>b</sub>)gを求める。

【0130】

【数2】

$(W_b / w_a) \times 100 = \text{燃焼残灰分含有率 (wt\%)}$   
この含有率から試料中の燃焼残灰分の重さが求められる。

【0131】THF不溶分は下記式から求められる。

【0132】

【数3】

量部添加すればよい。

【0136】上記のようなジカルボン酸のモノエステルモノマーが選択される理由としては、水系の懸濁液に対して溶解度が低く、一方、有機溶媒や他のモノマーへの溶解度の高いエステルの形で用いるのが好ましいからである。

【0137】トナーの結着樹脂及び結着樹脂を含む組成物は、トナーの保存性の観点から、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が45～75℃、好ましくは50～70℃である。T<sub>g</sub>が上記範囲よりも低すぎると、高温雰囲気下でトナーが劣化しやすく、また定着時にオフセットが発生しやすくなる。また、T<sub>g</sub>が上記範囲よりも高すぎると、定着性が低下する傾向にある。

【0138】本発明の結着樹脂の合成方法として本発明に用いることの出来る重合法として、溶液重合法、乳化重合法や懸濁重合法が挙げられる。

【0139】このうち、乳化重合法は、水にほとんど不溶の単量体(モノマー)を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相(重合体と単量体からなる油相)と水相とが別であるから停止反応速度が小さい。その結果、重合速度が大きくなることができ、高重合度のものが得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容易であること等の理由から、トナー用の結着樹脂の製造方法として有利な点がある。

【0140】しかし、添加した乳化剤のため生成重合体が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要で、この不便を避けるためには懸濁重合が好都合である。

【0141】懸濁重合においては、水系溶媒100重量部に対して、モノマー100重量部以下(好ましくは1

50



29

0～90重量部)で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、一般に水系溶媒100重量部に対して0.05～1重量部使用される。重合温度は50～95℃が適当であるが、使用する重合開始剤、生成するポリマーによって適宜選択される。

【0142】本発明に用いられる結着樹脂は、以下に例示する様な多官能性重合開始剤単独あるいは単官能性重合開始剤と併用して生成することが好ましい。

【0143】多官能構造を有する多官能性重合開始剤の具体例としては、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 3-ビス-(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、トリス-(*t*-ブチルパーオキシ)トリアジン、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2, 2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン、4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシバレリックアシッド-*n*-ブチルエステル、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、2, 2-ビス-(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン及び2, 2-*t*-ブチルパーオキシオクタン、の如き1分子内に2つ以上のパーオキサイド基の如き重合開始機能を有する官能基を有する多官能性重合開始剤；及びジアリルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネート及び*t*-ブチルパーオキシイソプロピルマレートの如き1分子内に、パーオキサイド基の如き重合開始機能を有する官能基と重合性不飽和基の両方を有する多官能性重合開始剤が挙げられる。

【0144】これらの内、より好ましいものは、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレート及び2, 2-ビス-(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、及び*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネートである。

【0145】これらの多官能性重合開始剤は、トナーの結着樹脂として要求される種々の性能を満足する為には、単官能性重合開始剤と併用されることが好ましい。特に該多官能性重合開始剤の半減期10時間を得る為の分解温度よりも低い、半減期10時間を得るための分解温度を有する重合開始剤と併用することが好ましい。

【0146】このような単官能性重合開始剤としては、具体的には、ベンゾイルパーオキシド、1, 1-ジ(*t*-

30

-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4, 4-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、ジクミルパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、*t*-ブチルパーオキシクメン、ジ-*t*-ブチルパーオキシドの如き有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノアゾベンゼンの如きアゾおよびジアゾ化合物が挙げられる。

【0147】これらの単官能性重合開始剤は、前記多官能性重合開始剤と同時にモノマー中に添加しても良いが、該多官能性重合開始剤の効率を適正に保つ為には、重合工程において該多官能性重合開始剤の示す半減期を経過した後に添加するのが好ましい。

【0148】これらの開始剤は、効率の点から、モノマー100重量部に対し0.05～2重量部で用いるのが好ましい。

【0149】また、結着樹脂は架橋性モノマーで架橋されていることも好ましい。

【0150】架橋性モノマーとしては主として2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが用いられる。具体例としては、芳香族ジビニル化合物(例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等)；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類(例えば、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートを含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類(例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの)；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類(例えば、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及び、以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの)；ポリエステル型ジアクリレート化合物類(例えば、商品名MANDA(日本化薬))が挙げられる。多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエテルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートを

31

メタアクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0151】これらの架橋剤は、他のモノマー成分100重量部に対して、0.0001～1重量部、好ましくは0.001～0.5重量部の範囲で用いることが好ましい。

【0152】これらの架橋性モノマーのうち、トナーの定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジ  
10 アクリレート化合物類が挙げられる。

【0153】その他の合成方法としては、塊状重合方法、溶液重合方法を用いることが出来る。しかしながら、塊状重合方法では、高温で重合させて停止反応速度を速めることで、任意の重合体を得ることができるが、反応をコントロールしにくい問題点がある。その点、溶液重合方法では、溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、また、開始剤量や反応温度を調整することで低分子量重合体を温和な条件で容易に得ることができ、本発明で用いる樹脂組成物中の低分子量体を得るには好まし  
20 い。特に、開始剤使用量を最小限に抑え、開始剤が残留することによる影響を極力抑えるという点で、加圧条件下での溶液重合方法も好ましい。

【0154】本発明の結着樹脂を得る為のモノマーとしては、次のようなものが挙げられる。スチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレンの如きスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、沸化ビニルの如きハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メ  
40 タクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸（2-エチルヘキシル）、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き $\alpha$ -メチル脂肪族モノカルボン酸エステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル

32

酸ドデシル、アクリル酸（2-エチルヘキシル）、アクリル酸ステアрил、アクリル酸（2-クロルエチル）、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンの如き*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸誘導体もしくはメタクリル酸誘導体が挙げられる。これらのビニル系モノマーは単独もしくは2つ以上のモノマーを混合して用いられる。

【0155】これらの中でもスチレン系共重合体、スチレンアクリル系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましい。

【0156】結着樹脂を製造する方法として、溶液重合法により高分子量重合体と低分子量重合体を別々に合成した後これらを溶液状態で混合し、次いで脱溶剤する溶液ブレンド法、また、押出機等により熔融混練するドライブレンド法、溶液重合法等により得られた低分子量重合体を溶解した高分子量重合体を構成するモノマーに溶解し、懸濁重合を行い、水洗・乾燥し、樹脂組成物を得る二段階重合法等も挙げられる。しかしながら、ドライブレンド法では、均一な分散、相溶の点で問題があり、また、二段階重合法だと均一な分散性等に利点が多いものの、低分子量分を高分子量分以上に増量することが困難であり、低分子量重合体成分の存在下では、分子量の大きい高分子量重合体の合成が困難であるだけでなく、不必要な低分子量重合体が副生成する等の問題があることから、該溶液ブレンド法が最も好適である。また、低分子量重合体成分に所定の酸価を導入する方法としては、水系の重合法に比べて酸価の設定が容易である溶液重合が好ましい。

【0157】結着樹脂としてポリエステル樹脂を用いることが好ましく、ポリエステル樹脂の組成について以下に説明する。

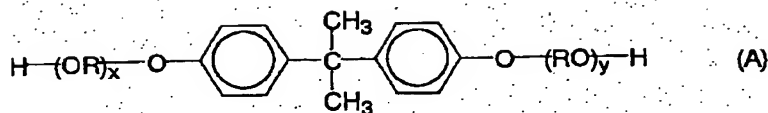
【0158】2価のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、また式  
(A)で表わされるビスフェノール及びその誘導体が挙げられる。

【0159】

【化59】

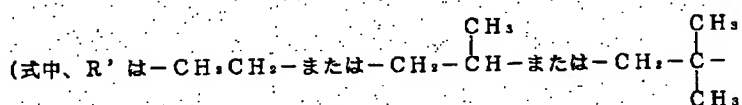
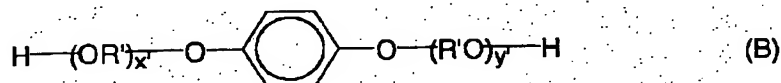
33

34



(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ0以上の整数であり、かつ、x+yの平均値は0~10である)。

【0160】さらに、2価のアルコール成分として式



であり、x'、y'は0以上の整数であり、且つ、x'+y'の平均値は0~10である。)

2価の酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸又はその無水物、低級アルキルエステル；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸又はその無水物又はその低級アルキルエステル；n-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸の如きアルケニルコハク酸もしくはアルキルコハク酸、又はその無水物又はその低級アルキルエステル；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸又はその無水物又はその低級アルキルエステル等のジカルボン酸及びその誘導体が挙げられる。

【0162】また、架橋成分としても働く3価以上のアルコール成分と3価以上の酸成分を併用することが好ましい。

【0163】3価以上の多価アルコール成分としては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

【0164】また、3価以上の多価カルボン酸成分としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシ-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキ

(B)で示されるジオールが挙げられる。

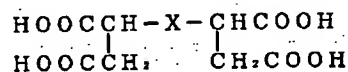
【0161】

【化60】

シル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル；次式

【0165】

【化61】



(式中、Xは炭素数1以上の側鎖を1個以上有する炭素数1~30のアルキレン基又はアルケニレン基)で表わされるテトラカルボン酸及びこれらの無水物及びそれらの低級アルキルエステルの如き多価カルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

【0166】アルコール成分としては40~60mol%、好ましくは45~55mol%、酸成分としては60~40mol%、好ましくは55~45mol%であることが好ましい。また3価以上の多価アルコールの成分は、全成分中の1~60mol%であることも好ましい。

【0167】該ポリエステル樹脂も通常一般に知られている縮重合によって得られる。

【0168】本発明のトナーを磁性1成分トナーに適用する場合には、該トナーに磁性体が含有される。本発明において用いられる磁性体としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物が用いられ、その磁性体表面或いは内部に非鉄元素を含有するものが好

35

ましい。

【0169】本発明に用いられる磁性体は、異種元素を含有するマグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の磁性酸化鉄及びその混合物が好ましく用いられる。

【0170】中でもリチウム、ベリリウム、ボロン、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン、イオウ、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、錫、鉛、亜鉛、カルシウム、バリウム、スカンジウム、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、銅、ニッケル、ガリウム、インジウム、銀、パラジウム、金、白金、タングステン、モリブデン、ニオブ、オスミウム、ストロンチウム、イットリウム、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、ビスマスから選ばれる少なくとも一つ以上の元素を含有する磁性酸化鉄であることが好ましい。特にリチウム、ベリリウム、ボロン、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン、ゲルマニウム、ジルコニウム、錫、イオウ、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛及びガリウムが好ましい。最も好ましくは、異種元素としてマグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン及びイオウからなるグループから選択される元素を含む磁性酸化鉄である。これらの元素は酸化鉄結晶格子の中に取り込まれても良いし、酸化物として酸化鉄中に取り込まれていても良いし、表面に酸化物あるいは水酸化物として存在しても良い。また、酸化物として含有されているのが好ましい形態である。

【0171】これらの元素は、磁性体生成時に各々の元素の塩を混在させ、pH調整により粒子中に取り込むことが出来る。また、磁性体粒子生成後にpH調整、あるいは各々の元素の塩を添加しpH調整することにより粒子表面に析出させることが出来る。

【0172】これらの元素を有する磁性体は、結着樹脂に対し馴染みが良く、非常に分散性が良い。更に、この分散性のよさが、本発明で用いられる有機ジルコニウム化合物の分散性を向上することができ、本発明の有機ジルコニウム化合物の効果を十分に発揮することが出来る。磁性体が分散メディアとして働き、有機ジルコニウム化合物の分散を磁性体の分散性の良さが援助し、有機ジルコニウム化合物の分散性を向上させる。また、これらの磁性体は水分子を吸着し、有機ジルコニウム化合物が、水分子による帯電に強調を発揮しやすくする効果を持っている。この効果は酸価を有する結着樹脂と共に用いると一層効果的に発揮できる。

【0173】また、これらの磁性体は、粒度分布が揃い、その結着樹脂中への分散性とあいまって、トナーの帯電性を安定化することが出来る。また近年は、トナー粒径の小径化が進んできており、重量平均粒径が2.5～10μmのような場合でも、帯電均一性が促進され、トナーの凝集性も軽減され、画像濃度の向上、カブリの改善等現像性が向上する。特に、重量平均粒径が2.5

36

～6.0μmのトナーにおいてはその効果は顕著であり、極めて高精細な画像が得られる。重量平均粒径は2.5μm以上である方が十分な画像濃度が得られて好ましい。一方で、トナーの小粒径化が進むとジルコニウム化合物の遊離も生じやすくなるが、本発明のトナーは帯電均一性に優れているので多少のジルコニウム化合物が存在してもスリーブ汚染の影響を受けにくくなる。磁性トナーは、重量平均粒径が好ましくは2.5～10μm（より好ましくは、2.5～6.0μm）が良い。非磁性トナーの場合でも、重量平均粒径は2.5～10μmより好ましくは2.5乃至6.0μmが良い。

【0174】トナーの重量平均粒径及び粒度分布の測定はコールターカウンター法を用いて行なうが、例えばコールターマルチサイザー（コールター社製）を用いることが可能である。電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えばISOTON R-11（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記測定装置によりアパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、2.00μm以上のトナー粒子の体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。それから本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径(D<sub>4</sub>)を算出する。

【0175】チャンネルとしては、2.00～2.52μm未満；2.52～3.17μm未満；3.17～4.00μm未満；4.00～5.04μm未満；5.04～6.35μm未満；6.35～8.00μm未満；8.00～10.08μm未満；10.08～12.70μm未満；12.70～16.00μm未満；16.00～20.20μm未満；20.20～25.40μm未満；25.40～32.00μm未満；32.00～40.30μm未満の13チャンネルを用いる。

【0176】これらの異種元素の含有率は、磁性酸化鉄の鉄元素を基準として0.05～10重量%であることが好ましい。更に好ましくは0.1～7重量%であり、特に好ましくは0.2～5重量%、更には0.3～4重量%である。0.05重量%より少ないと、これら元素の含有効果が得られなく、良好な分散性、帯電均一性が得られなくなる。10重量%より多くなると、電荷の放出が多くなり帯電不足を生じ、画像濃度が低くなったり、カブリが増加することがある。

【0177】また、これら異種元素の含有分布において、異種元素は磁性体の表面に近い方に多く存在しているものが好ましい。たとえば、酸化鉄の鉄元素の溶解率が20%のときの異種元素の溶解率が、全異種元素の存

50

37

在量の20%~100%が好ましい。さらには25%~100%がよく、30%~100%が特に好ましい。表面存在量を多くすることにより、分散効果や電氣的拡散効果を、より向上させることができる。

【0178】これらの磁性体は個数平均粒径が0.05~1.0 $\mu$ mが好ましく、さらには0.1~0.5 $\mu$ mのものが好ましい。磁性体はBET比表面積が2~40m<sup>2</sup>/g(より好ましくは、4~20m<sup>2</sup>/g)のものが好ましく用いられる。形状には特に制限はなく、任意の形状のものが用いられる。磁気特性としては、磁場795.8kA/mで飽和磁化が10~200Am<sup>2</sup>/kg(より好ましくは、70~100Am<sup>2</sup>/kg)、残留磁化が1~100Am<sup>2</sup>/kg(より好ましくは、2~20Am<sup>2</sup>/kg)、抗磁力が1~30kA/m(より好ましくは、2~15kA/m)であるものが好ましく用いられる。これらの磁性体は結着樹脂100重量部に対し、20~200重量部で用いられる。好ましくは40~150重量部で用いられる。

【0179】磁性酸化鉄中の元素量は、蛍光X線分析装置SYSTEM3080(理学電機工業(株)社製)を使用し、JIS K0119蛍光X線分析通則に従って、蛍光X線分析を行なうことにより測定することができる。元素分布については、塩酸又はフッ酸溶解しながらの元素量をプラズマ発光分光(ICP)により測定定量し、各元素の全溶時の濃度に対する各溶解時の各元素濃度からその溶解率を求めることにより得られる。

【0180】また、個数平均径は透過電子顕微鏡により拡大撮影した写真をデジタイザー等で測定することにより求めることが出来る。磁性体の磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」(東英工業社製)を用いて外部磁場795.8kA/mの下で測定した値である。比表面積は、BET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1(湯浅アイオニクス社製)を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出する。

【0181】本発明のトナーはワックスを含有することが好ましい。本発明に用いられるワックスには次のようなものがある。例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合物、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；または、それらのブロック共重合物；キャンドリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろうの如き植物系ワックス；みつろう、ラノリン、鯨ろうの如き動物系ワックス；オゾケライト、セレシン、ペトロラタムの如き鉱物系ワックス；モンタン酸エステルワックス、カスターワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを一部

38

または全部を脱酸化したものが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸類の如き飽和直鎖脂肪酸；プラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸；ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルアルコールの如き飽和アルコール；ソルビトールの如き多価アルコール；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪酸アミド；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪酸ビスアミド；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N,N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'-ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N,N'-ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪酸金属塩(一般に金属石けんといわれているもの)；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

【0182】好ましく用いられるワックスとしては、オレフィンを高圧下でラジカル重合したポリオレフィン；高分子量ポリオレフィン重合時に得られる低分子量副生成物を精製したポリオレフィン；低圧下でチーグラー触媒、メタロセン触媒の如き触媒を用いて重合したポリオレフィン；放射線、電磁波又は光を利用して重合したポリオレフィン；高分子量ポリオレフィンを熱分解して得られる低分子量ポリオレフィン；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロブシュワックス；ジントール法、ヒドロコール法、アーゲ法等により合成される合成炭化水素ワックス；炭素数1個の化合物をモノマーとする合成ワックス、水酸基又はカルボキシル基の如き官能基を有する炭化水素系ワックス；炭化水素系ワックスと官能基を有する炭化水素系ワックスとの混合物；これらのワックスを母体としてスチレン、マレイン酸エステル、アクリレート、メタクリレート、無水マレイン酸の如きビニルモノマーでグラフト変性したワックスが挙げられる。

【0183】また、これらのワックスを、プレス発汗法、溶剤法、再結晶法、真空蒸留法、超臨界ガス抽出法又は融液晶析法を用いて分子量分布をシャープにしたものや低分子量固形脂肪酸、低分子量固形アルコール、低

分子量固形化合物、その他の不純物を除去したものも好ましく用いられる。

【0184】本発明に使用するワックスは、定着性と耐オフセット性のバランスを取る為に融点が70～150℃であることが好ましく、更には70～130℃であることが好ましい。特に70～120℃が好ましい。ワックスの融点が上記範囲よりも低すぎると耐ブロッキング性が低下し、また、上記範囲よりも高すぎると耐オフセット効果が発現しにくくなる。

【0185】本発明のトナーにおいては、これらのワックス総含有量は、結着樹脂100重量部に対し、0.2～20重量部で用いられ、好ましくは0.5～10重量部で用いるのが効果的である。

【0186】本発明においてワックスの融点は、示差走査熱量計(DSC)において測定されるワックスの吸熱ピークの最大ピークのピークトップの温度をもってワックスの融点とする。

【0187】本発明においてワックス又はトナーの示差走査熱量計による測定では、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。

【0188】測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度速度10℃/minで、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いることができる。

【0189】本発明に使用する有機ジルコニウム化合物は、2種類以上の異なるワックスと用いると、更に優れた効果が得られる。ワックスには、トナーに対して、可塑化作用と離型作用を発揮し、同時に用いるとどちらかの作用が強調されるようになる。有機ジルコニウム化合物がトナー中に存在すると、これらの効果が際だって現れるようになり、それぞれのワックスを単独に用いたときよりもその作用が効果的に働くようになる。ワックスによりトナーが可塑化されると、有機ジルコニウム化合物の分散が良くなり、それにつれてもう一つのワックスの離型性がより鮮明に現れるようになる。この時、酸価を有する結着樹脂と共に用いるとなお一層効果的である。

【0190】2種のワックスを選択する条件として、これらのワックスが同様構造である場合は、相対的に融点の低いワックスが可塑化作用を発揮し、融点の高いワックスが離型作用を発揮する。この時、融点の差が10℃～100℃の場合に、機能分離が効果的に発現する。100℃未満では機能分離効果が表れにくく、100℃を超える場合には相互作用による機能の強調が行われにくい。

【0191】この場合、少なくとも一方のワックスの融点が好ましくは70～120℃(更には好ましくは70～100℃)であることが、機能分離効果を発揮しやす

くなるので良い。

【0192】また、相対的に、枝別れ構造のものや官能基の如き極性基を有するものや主成分とは異なる成分で変成されたものが可塑作用を発揮し、より直鎖構造のものや官能基を有さない無極性のもや未変成のストレートなものが離型作用を発揮する。好ましい組み合わせとしては、エチレンを主成分とするポリエチレンホモポリマー又はコポリマーとエチレン以外のオレフィンを主成分とするポリオレフィンホモポリマー又はコポリマーの組み合わせ；ポリオレフィンとグラフト変成ポリオレフィンの組み合わせ；アルコールワックス、脂肪酸ワックス又はエステルワックスと炭化水素系ワックスの組み合わせ；フィシャートロブシュワックス又はポリオレフィンワックスとパラフィンワックス又はマイクロクリスタリンワックスの組み合わせ；フィッシャートロブシュワックスとポリオレフィンワックスの組み合わせ；パラフィンワックスとマイクロクリスタリンワックスの組み合わせ；カルナバワックス、キャンドリラワックス、ライスワックス又はモンタンワックスと炭化水素系ワックスの組み合わせが挙げられる。

【0193】いずれの場合においても、トナーのDSC測定において観測される吸熱ピークにおいて70～120℃の領域に最大ピークのピークトップ温度があることが好ましく、更には好ましくは70～110℃の領域に最大ピークを有していることが好ましい。このことにより、トナーの保存性と定着性のバランスをとりやすくなる。

【0194】本発明のトナーは、さらに着色剤を含有する。本発明のトナーに使用できる着色剤としては、非磁性の、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。例えば顔料として、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニブルー、インダンスレンブルー等がある。これらは定着画像の光学濃度を維持するために必要な量が用いられ、結着樹脂100重量部に対し0.1～20重量部、好ましくは0.2～10重量部の添加量が良い。また、同様の目的で、更に染料が用いられる。例えば、アゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料があり、結着樹脂100重量部に対し0.1～20重量部、好ましくは0.3～10重量部の添加量が良い。

【0195】また、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の磁性酸化鉄を着色剤として用いても良い。この磁性酸化鉄は、結着樹脂100重量部に対して20～200重量部含有されることが好ましく、40～150重量部であることがさらに好ましい。

【0196】本発明においては、さらに、シリカ、アルミナ、酸化チタンの如き無機酸化物や、カーボンブラック、フッ化カーボンの如き粒径の細かい粒子の無機微粉

41

体をトナー粒子に外添することが好ましい。

【0197】シリカ微粉体、アルミナ微粉体又は酸化チタン微粉体は、トナー粒子表面に分散させた時に細かい粒子となる方が流動性付与性が高くなるので好ましい。個数平均粒径としては5～100nmになるものが良く、さらに好ましくは5～50nmが良い。BET法で測定した窒素吸着による比表面積では30m<sup>2</sup>/g以上（特に60～400m<sup>2</sup>/g）の範囲のものが母体微粉体として好ましく、表面処理された微粉体としては、20m<sup>2</sup>/g以上（特に40～300m<sup>2</sup>/g）の範囲のものが好ましい。

【0198】これらの微粉体の適用量は、トナー粒子100重量部に対して、0.03～5重量部添加した時に適切な表面被覆率になる。

【0199】本発明に用いる無機微粉体の疎水化度としては、メタノールウェットビリティで30%以上の値を示すのが好ましく、更に好ましくは50%以上である。疎水化処理剤としては、含ケイ素表面処理剤であるシラン化合物とシリコンオイルが好ましい。

【0200】例えば、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ブチルトリメトキシシランの如きアルキルアルコキシシラン；ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシランの如きシランカップリング剤、シラン化合物を用いることができる。

【0201】本発明のトナーは、キャリアと混合して二成分現像剤として使用しても良い。キャリアの抵抗値は、キャリア表面の凹凸度合い、被覆する樹脂の量を調整して10<sup>6</sup>～10<sup>10</sup>Ω・cmにするのが良い。

【0202】キャリア表面を被覆する樹脂としては、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、シリコン樹脂、フッ素含有樹脂、ポリアミド樹脂、アイオノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂或いは、これらの混合物を用いることができる。

【0203】キャリアコアの磁性材料としては、フェライト、鉄過剰型フェライト、マグネタイト、γ-酸化鉄等の氧化物や、鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの合金を用いることができる。また、これらの磁性材料に含まれる元素としては、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムが挙げられる。

42

【0204】本発明で用いられる各種特性付与を目的とした添加剤としては、例えば、以下のようなものが用いられる。

【0205】（1）研磨剤：金属酸化物（チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど）、窒化物（窒化ケイ素など）、炭化物（炭化ケイ素など）、金属塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム）など。

【0206】（2）滑剤：フッ素系樹脂粉末（ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなど）、脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど）など。

【0207】（3）荷電制御性粒子：金属酸化物（酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなど）、カーボンブラック、樹脂微粒子など。

【0208】これら添加剤は、トナー粒子100重量部に対し、0.05～10重量部が用いられ、好ましくは、0.1～5重量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、また、複数併用しても良い。

【0209】磁性トナーの場合は、2種以上の無機酸化物あるいは金属酸化物の微粉体を用いることが現像の耐久安定性、放置後の現像安定性を得る上で好ましい。非磁性一成分現像方法の場合は、酸化チタン又はアルミナを用いることが流動性向上、画像均一性を得る為に好ましい。

【0210】本発明のトナーを製造する方法としては、上述したようなトナー構成材料をボールミルその他の混合機により十分混合した後、熱ロールニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて良く混練し、冷却固化後、機械的に粉碎し、粉碎粉を分級することによってトナーを得る方法が好ましい。他には、結着樹脂を構成すべき単量体に所定の材料を混合して乳化懸濁液とした後に、重合させてトナーを得る重合法トナー製造法；コア材及びシェル材から成るいわゆるマイクロカプセルトナーにおいて、コア材あるいはシェル材、あるいはこれらの両方に所定の材料を含有させる方法；結着樹脂溶液中に構成材料を分散した後、噴霧乾燥することによりトナーを得る方法が挙げられる。さらに必要に応じ所望の添加剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーの如き混合機により十分に混合し、本発明のトナーを製造することができる。

【0211】例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）が挙げられ、混練機としては、KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押出機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼



所社製) ; PCM混練機 (池貝鉄工所社製) ; 三本ロー  
 ルミル、ミキシングロールミル、ニーダー (井上製作所  
 社製) ; ニーデックス (三井鉱山社製) ; MS式加圧ニ  
 ーダー、ニダーローダー (森山製作所社製) ; パンパ  
 リーミキサー (神戸製鋼所社製) が挙げられ、粉碎機とし  
 ては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イ  
 ノマイザ (ホソカワミクロン社製) ; IDS型ミル、P  
 JMジェット粉碎機 (日本ニューマチック工業社製) ;  
 クロスジェットミル (栗本鉄工所社製) ; ウルマックス  
 (日曹エンジニアリング社製) ; SKジェット・オー・  
 ミル (セイシン企業社製) ; クリプトロン (川崎重工  
 社製) ; ターボミル (ターボ工業社製) が挙げられ、分  
 級機としては、クラッシャー、マイクロクラッシャー  
 ファイアー、スピーディッククラッシャーファイアー (セイシン企業  
 社製) ; ターボクラッシャーファイアー (日新エンジニア  
 リング社製) ; ミクロンセパレータ、ターボブレックス  
 (ATP)、TSPセパレータ (ホソカワミクロン社  
 製) ; エルボージェット (日鉄鉱業社製)、ディスパー  
 ジョンセパレータ (日本ニューマチック工業社製) ; Y  
 Mマイクロカット (安川商事社製) が挙げられ、粗粒な  
 20  
 どをふるい分けるために用いられる篩い装置としては、  
 ウルトラソニック (晃栄産業社製) ; レゾナシーブ、ジ  
 ャイロシフター (徳寿工作所社) ; バイブラソニックシ  
 ステム (ダルトン社製) ; ソニクリーン (新東工業社  
 製) ; ターボスクリーナー (ターボ工業社製) ; ミクロ  
 シフター (楨野産業社製) ; 円形振動篩い等が挙げられ  
 る。

## 【0212】

【実施例】以下、実施例をもって本発明を更に詳しく説  
 明するが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

【0213】実施例に用いられる結着樹脂を表1に、ワ  
 ックスを表2に、磁性体を表3に、有機ジルコニウム化  
 合物を表4に記す。

【0214】スチレン系樹脂は懸濁重合した樹脂と溶液  
 重合した樹脂とを溶液ブレンドすることにより合成し、  
 ポリエステル樹脂は脱水縮合法により合成した。

【0215】磁性体はマグネタイト生成時に内部に存在  
 する元素の塩の添加の有無やpHを調整しながら、マグ  
 ネタイト粒子を生成させ、磁性酸化鉄を得た。

【0216】有機ジルコニウム化合物は、相当する芳香  
 族カルボン酸あるいは芳香族カルボン酸のナトリウム塩  
 を水、アルコール水溶液、アルコールに溶解し、塩化酸  
 化ジルコニウム水溶液と反応させ、芳香族カルボン酸と  
 ジルコニウムの反応生成物を濾過、水洗して得られる。  
 このとき芳香族カルボン酸と塩化酸化ジルコニウムの仕  
 込み比、溶媒、添加順序、添加速度、反応温度、反応時  
 間を調整して種々の有機ジルコニウム化合物を調製し  
 た。なお、表4中、用いられる芳香族カルボン酸は表中  
 の番号に該当する化学式で示される芳香族カルボン酸を  
 表しており、また、該芳香族カルボン酸の対Zrモル比  
 の分析値を記している。

## 【0217】

【表1】

No	組成	組成比 重量部 mol%	酸価 mgKOH/g	重量平均 分子量	GPC 分子量 メソピーク	GPC 分子量 マクロピーク	THF 不溶分 wt%
結着樹脂 A	St	77.0部	9.5	268,000	13,800	775,000	0
	BA	19.0部					
	MBM	3.0部					
結着樹脂 B	St	73.0部	22.6	263,000	13,500	769,000	0
	BA	19.0部					
	MBM	7.0部					
結着樹脂 C	TPA	30mol	10.7	15,500	9,200	-	0
	TMA	6mol					
	FA	14mol					
	BPA-PO	50mol					

St: スチレン BA: n-ブチルアクリレート

MBM: モノ n-ブチルマレート TPA: テレフタル酸 TMA: 無水トリメリット酸

FA: フマル酸 BPA-PO: ビスフェノール A 2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン付加物

## 【0218】

【表2】



No.	組成	融点(℃)
ワックス a	ポリプロピレンワックス	136
ワックス b	ポリエチレンワックス	112
ワックス c	パラフィンワックス	75
ワックス d	フィッシュートロブシュワックス	95
ワックス e	高級アルコールワックス	98

【0219】

【表3】

磁性体	含有元素 (重量%)	鉄元素 20%溶出時 異種元素検出%	個数平均粒径 ( $\mu$ m)
磁性体 $\alpha$	珪素 1.0 / アルミニウム 1.0	Si 38% / Al 24%	0.22
磁性体 $\beta$	珪素 2.0	Si 51%	0.24

【0220】

【表4】

	芳香族ポリカルボン酸	対 Zr モル比
有機ジルコニウム化合物 1	(8)	1.54
有機ジルコニウム化合物 2	(8)	1.05
有機ジルコニウム化合物 3	(8)	1.96
有機ジルコニウム化合物 4	(8)	0.97
有機ジルコニウム化合物 5	(8)	2.04
有機ジルコニウム化合物 6	(2)	1.37
有機ジルコニウム化合物 7	(4)	1.68
有機ジルコニウム化合物 8	(28)	1.41
有機ジルコニウム化合物 9	(38)	1.74
有機ジルコニウム化合物 10	(45)	1.28

## &lt;実施例1&gt;

## (1) トナーの製造

結着樹脂 A 100 重量部  
 磁性体  $\alpha$  90 重量部  
 ワックス d 5 重量部  
 有機ジルコニウム化合物 1 2 重量部  
 上記材料をヘンシェルミキサーで前混合した後、130℃に設定した二軸混練押出機によって、熔融混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎し、得られた微粉碎粉末をコアング効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、体積平均粒径  $7.2 \mu$ m の分級品を得た。ヘキサメチルジシラザン 25 wt % を含む疎水化処理剤で疎水化処理した、BET 比表面積が  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  のシリカ 1.0 重量部と、チタン酸ストロンチウム 3.0 重量部とを、上記分級品 100 重量部に対して外添混合して、トナー 1 を得た。トナー内添処方を表 5 に、トナー物性を表 6 に記す。

## 【0221】(2) 画像評価

このトナー 1 を、市販の電子写真複写機 NP-6750 (キヤノン社製) を用いて、23℃、相対湿度が 5% (以下、これを「5%RH」と表記する) の環境で、引き続き 30℃、80%RH の環境で各々 50, 000 枚、計 100, 000 枚の複写試験を行った。この試験は 1 日に 10, 000 枚ずつ複写を行い、中 2 日の休止を挟んで 5 日間繰り返して行った。その結果、両環境で画像濃度が高くカブリのない高精細な画像が得られた。

その詳細は表 7 及び 8 に記す。

【0222】ここで、画像濃度はマクベス濃度計 (マクベス社製) で SPI フィルターを使用して、反射濃度の測定を行い、5mm 丸 (5 $\phi$ ) の画像を測定した。カブリは、反射濃度計 (リフレクトメーター モデル TC-6DS 東京電色社製) を用いて測定し、画像形成後の白地部反射濃度最悪値を  $D_s$ 、画像形成前の転写材の反射平均濃度を  $D_r$  とし、 $D_s - D_r$  をカブリ量としてカブリの評価を行った。数値の少ない方がカブリ抑制が良い。これらの評価を 1 日の最初と最後に行い、また、画像濃度は、試験スタート後 10 枚目、100 枚目の複写画像も測定した。また、耐久試験による定着部材の汚れは、以下の基準で評価した。

## 【0223】

A: 汚れなし  
 B: わずかに汚れあり  
 C: 汚れ、転写材の巻き付き、排紙分離爪跡が発生する  
 D: 汚れ、転写材の巻き付きが大きくなり、排紙ジャムが発生する  
 また、クリーニング装置による感光ドラムのクリーニング不良の発生の有無を調べた。表 7 および表 8 中の記号は、以下の評価を示す。

## 【0224】

A: あり  
 B: なし  
 <比較例 1> 実施例 1 において、有機ジルコニウム化合物 1 の代わりに有機ジルコニウム化合物 4 を用いる以外

47

は実施例 1 と同様にしてトナー 2 を作製し、評価を行った。トナー 2 の内添処方を表 5 に、物性を表 6 にそれぞれ記す。評価結果を表 7 及び 8 に記す。

【0225】＜比較例 2＞実施例 1 において、有機ジルコニウム化合物 1 の代わりに有機ジルコニウム化合物 5 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてトナー 3 を作製し、評価を行った。トナー 3 の内添処方を表 5 に、物性を表 6 にそれぞれ記す。評価結果を表 7 及び 8 に記す。

【0226】＜比較例 3＞実施例 1 において、塩化酸化ジルコニウムの代わりに塩化亜鉛を用いる他は、有機ジルコニウム化合物と同様の方法を用いて有機亜鉛化合物（上記（8）式で示される芳香族カルボン酸を亜鉛原子 1 モルに対して 2.04 モル有する）を製造した。

【0227】実施例 1 において、有機ジルコニウム化合物 1 の代わりに上記有機亜鉛化合物を用いる以外は実施

48

例 1 と同様にしてトナー 4 を作製し、評価を行った。トナー 4 の内添処方を表 5 に、物性を表 6 にそれぞれ記す。評価結果を表 7 及び 8 に記す。

【0228】＜実施例 2～8＞表 5 に記載の処方で実施例 1 と同様にトナー 5～11 を作製した。各実施例において、結着樹脂、有機ジルコニウム化合物および磁性体の使用量は、実施例 1 と同様とした。ワックスに関しては、表 5 中の括弧内に示す量を使用した。各トナー 5～11 の物性を表 6 に、同様の試験をした結果を表 7、8 にそれぞれ示す。その結果、各実施例において、両環境で画像濃度が高くカブリのない高精細な画像が得られた。

【0229】

【表 5】

	トナーNo.	有機ジルコニウム化合物	結着樹脂	磁性体	ワックス（重量部）
実施例 1	1	1	A	$\alpha$	d(5)
比較例 1	2	4	A	$\alpha$	d(5)
比較例 2	3	5	A	$\alpha$	d(5)
比較例 3	4	有機亜鉛化合物	A	$\alpha$	d(5)
実施例 2	5	2	A	$\alpha$	d(5)
実施例 3	6	3	A	$\alpha$	d(5)
実施例 4	7	6	B	$\beta$	a(3)/b(3)
実施例 5	8	7	B	$\beta$	b(3)/c(3)
実施例 6	9	8	B	$\beta$	d(3)/e(3)
実施例 7	10	9	B	$\beta$	a(3)/d(3)
実施例 8	11	10	B	$\beta$	d(3)/c(3)

【0230】

【表 6】

	試-No.	重量平均径 μm	酸価 mgKOH/g	GPC 分子量 メインピーク	GPC 分子量 サブピーク	THF 不溶分 wt%	DSC(℃) 最大ピーク
実施例 1	1	7.2	4.6	13,500	698,000	18.4	96
比較例 1	2	7.3	4.8	13,700	687,000	17.5	95
比較例 2	3	7.1	4.7	13,600	690,000	18.2	95
比較例 3	4	7.5	5.0	13,700	687,000	12.3	96
実施例 2	5	7.4	4.8	13,500	688,000	17.9	94
実施例 3	6	7.2	4.6	13,300	691,000	18.6	95
実施例 4	7	7.6	10.5	13,000	699,000	32.6	111
実施例 5	8	7.7	10.8	13,100	701,000	31.7	76
実施例 6	9	7.3	11.0	13,200	703,000	32.2	97
実施例 7	10	7.4	10.2	12,800	698,000	31.7	94
実施例 8	11	7.3	10.4	13,100	697,000	31.6	76

【0231】

【表 7】

常温低湿下(23℃5%RH)における各試の評価結果

	試-No.	1日目 かり	10 濃度	100 濃度	10,000 濃度	10,000 濃度	5日目 かり	10 濃度	100 濃度	10,000 濃度	10,000 濃度	10,000 濃度	10,000 濃度	定着部材 汚れ	クリーニング 不良
実施例 1	1	0.8	1.38	1.39	1.38	1.39	1.1	1.0	1.38	1.37	1.38	1.39	1.3	A	A
比較例 1	2	0.8	1.38	1.37	1.39	1.37	1.8	1.4	1.33	1.34	1.38	1.38	2.0	B	A
比較例 2	3	0.7	1.38	1.37	1.39	1.38	1.8	1.3	1.32	1.33	1.38	1.38	2.1	B	A
比較例 3	4	0.8	1.36	1.37	1.38	1.38	2.1	1.6	1.32	1.33	1.32	1.38	2.6	C	B
実施例 2	5	0.8	1.37	1.38	1.38	1.38	1.5	1.2	1.35	1.37	1.38	1.37	1.8	A	A
実施例 3	6	0.7	1.38	1.39	1.39	1.38	1.4	1.1	1.34	1.38	1.38	1.39	1.7	A	A
実施例 4	7	0.6	1.40	1.39	1.41	1.38	1.0	0.9	1.39	1.40	1.39	1.38	1.2	A	A
実施例 5	8	0.8	1.38	1.39	1.38	1.37	1.3	1.1	1.35	1.38	1.39	1.38	1.5	A	A
実施例 6	9	0.8	1.38	1.38	1.39	1.38	1.1	0.8	1.38	1.39	1.40	1.39	1.0	A	A
実施例 7	10	0.7	1.39	1.40	1.39	1.39	0.9	0.9	1.39	1.38	1.39	1.38	1.1	A	A
実施例 8	11	0.8	1.40	1.38	1.39	1.38	1.0	1.0	1.38	1.39	1.40	1.40	1.2	A	A

【0232】

【表 8】

高温高湿下(30℃80%RH)における各例の評価結果

	例 No.	1日 目				10 100				10,0 00				定着部材 汚れ	クリーニング 不良
		カブリ	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	カブリ	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度		
実施例 1	1	0.5	1.37	1.38	1.39	1.38	0.6	0.8	1.31	1.37	1.38	1.37	0.7	A	A
比較例 1	2	0.5	1.38	1.37	1.37	1.38	0.8	1.5	1.19	1.24	1.28	1.37	0.8	B	A
比較例 2	3	0.4	1.36	1.37	1.38	1.37	0.7	1.5	1.18	1.23	1.29	1.38	0.9	B	A
比較例 3	4	0.6	1.35	1.36	1.37	1.38	0.8	2.2	1.14	1.18	1.21	1.35	0.6	C	B
実施例 2	5	0.5	1.36	1.37	1.37	1.38	0.9	1.2	1.25	1.27	1.36	1.38	0.8	A	A
実施例 3	6	0.6	1.37	1.38	1.36	1.37	0.8	1.3	1.24	1.28	1.35	1.36	0.7	A	A
実施例 4	7	0.5	1.38	1.37	1.36	1.36	0.9	0.8	1.34	1.35	1.37	1.36	0.6	A	A
実施例 5	8	0.5	1.37	1.38	1.36	1.38	0.9	1.0	1.28	1.31	1.36	1.37	0.7	A	A
実施例 6	9	0.4	1.37	1.38	1.38	1.37	0.6	0.8	1.32	1.34	1.35	1.36	0.6	A	A
実施例 7	10	0.3	1.36	1.37	1.36	1.37	0.7	0.8	1.30	1.34	1.37	1.36	0.5	A	A
実施例 8	11	0.4	1.35	1.36	1.36	1.37	0.7	0.9	1.31	1.33	1.35	1.37	0.4	A	A

## &lt;実施例 9&gt;

## (1) トナーの製造

結着樹脂C 100重量部  
銅フタロシアニン 4重量部  
有機ジルコニウム化合物1 4重量部  
ワックスd 2重量部

上記材料をヘンシェルミキサーで予備混合した後、100℃に設定した二軸混練押出機によって混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機で微粉碎し、得られた微粉碎粉末をコアングダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、体積平均粒径8.1μmの分級品を得た。硫酸法で製造されたアナターゼ型チタニア微粉体100重量部に対し、イソブチルトリメトキシシラン10wt%およびジメチルシリコン10wt%で疎水化処理した疎水性チタニア(メタノールウエッタビリティ65%、BET比表面積75m<sup>2</sup>/g)1.5重量部を、上記分級品100重量部に対して外添混合して、トナー12を得た。トナー12の物性を表9に示す。得られたトナー12について、次に示す各評価試験を行った。

## 【0233】(2) 画像評価

市販のカラープリンターLBP-2160(キヤノン社製)を用い、定着器にオイル塗布ローラを装着し、15℃、10%RHの環境下と、30℃、85%RHの環境下においてそれぞれ3000枚のプリント試験を行い、画像濃度、カブリ、濃度むらを評価した。この試験は1日に1000枚ずつ複写を行い、中2日の休止を挟んで3日間繰り返して行った。上記各評価を1日の最初と最

後に行い、また、画像濃度は、試験スタート後10枚目、20枚目の複写画像についても測定した。実施例1と同様に、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて測定した。カブリは「反射濃度計」(東京電色社製)を用いて行い、画像形成後の白地部反射濃度最悪値をDs、画像形成前の転写材の反射平均濃度をDrとし、Ds-Drをカブリ量としてカブリの評価を行った。数値の少ない方がカブリ抑制が良い。

【0234】また、ベタ画像、ハーフトーン画像などの大面積画像部に画像濃度むらがないかを、目視により、次の基準で評価した。

## 【0235】

A: 発生無し  
B: まれに僅かに発生する  
C: 時々僅かに発生する  
D: むら発生時に、発生面積が広範囲に及ぶ  
上記画像評価試験の評価結果を表10及び表11に示した。表10、11に示すように、実施例9では、両環境で画像濃度が高く、かぶりおよび濃度むらのない高精細な画像が得られた。

【0236】<比較例4>上記実施例9において、有機ジルコニウム化合物1の代わりに有機ジルコニウム化合物4を用いる以外は、実施例9と同様の方法によりトナー13を作製し、評価を行った。トナー13の物性を表9に、評価を行った結果を表10及び11に記す。

## 【0237】&lt;実施例10&gt;

結着樹脂C 100重量部  
ジメチルキナクリドン 5重量部

53

有機ジルコニウム化合物 6 4 重量部  
ワックス d 2 重量部

上記材料をヘンシェルミキサーで予備混合した後、100℃に設定した二軸混練押出機によって混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機で微粉碎し、得られた微粉碎粉末をコアンダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、体積平均粒径8.2μmの分級品を得た。熱分解法で製造されたγ型アルミナ微粉体100重量部に対し、n-ブチルトリメトキシシラン10wt%及びジメチルシリコーン5wt%で疎水化処理した疎水性アルミナ（メタノールウエッタビリティ70%、BET比表面積82m<sup>2</sup>/g）1.5重量部を、上記トナー100重量部に対して外添混合して、トナー14を得た。トナー14の物性を表9に示す。得られたトナー14について、実施例9と同様の評価試験を行った。評価結果を表10及び表11に示す。実施例10では、両環境で画像濃度が高く、かぶりおよび濃度むらのない高精細な画像が得られた。

【0238】＜比較例5＞上記実施例10において、有機ジルコニウム化合物6の代わりに有機ジルコニウム化合物5を用いる以外は、実施例10と同様の方法によりトナー15を作製し、評価を行った。トナー15の物性を表9に、評価を行った結果を表10及び11に示す。

【0239】＜実施例11＞

結着樹脂 C 100 重量部  
ジスアゾ顔料 (CI PY17) 3 重量部  
有機ジルコニウム化合物 8 4 重量部  
ワックス d 2 重量部

上記材料をヘンシェルミキサーで予備混合した後、100℃に設定した二軸混練押出機によって混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機で微粉碎し、得られた微粉碎粉末をコアンダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、体積平均粒径8.3μmの分級品を得た。火焰分解法で製造されたδ型アルミナ微粉体100重量部に対し、n-ブチルトリメトキシシラン10wt%及びジメチルシリコーン5wt%で疎水化処理した疎水性アル

54

ミナ（メタノールウエッタビリティ75%、BET比表面積77m<sup>2</sup>/g）1.5重量部を、上記分級品100重量部に対して外添混合して、トナー16を得た。トナー16の物性を表9に示す。得られたトナー16について、実施例9と同様の評価試験を行った。評価結果を表10及び表11に示す。実施例11では、両環境で画像濃度が高く、かぶりおよび濃度むらのない高精細な画像が得られた。

【0240】＜比較例5＞上記実施例11において、有機ジルコニウム化合物8の代わりに、比較例3で用いた有機亜鉛化合物を用いる以外は、実施例11と同様の方法によりトナー17を作製し、評価を行った。トナー17の物性を表9に、評価を行った結果を表10及び11に記す。

【0241】＜実施例12＞

結着樹脂 C 100 重量部  
カーボンブラック 4 重量部  
有機ジルコニウム化合物 10 4 重量部  
ワックス d 2 重量部

上記材料をヘンシェルミキサーで予備混合した後、100℃に設定した二軸混練押出機によって混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機で微粉碎し、得られた微粉碎粉末をコアンダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、体積平均粒径8.2μmの分級品を得た。硫酸法で製造されたルチル型チタニア微粉体100重量部に対し、イソブチルトリメトキシシラン10wt%及びジメチルシリコーン10wt%で疎水化処理して得られる疎水性チタニア（メタノールウエッタビリティ70%、BET比表面積59m<sup>2</sup>/g）1.5重量部を、上記分級品100重量部に対して外添混合して、トナー18を得た。トナー18の物性を表10に示す。得られたトナー18について、実施例9と同様の評価試験を行った。評価結果を表10及び表11に示す。実施例12では、両環境で画像濃度が高く、かぶりおよび濃度むらのない高精細な画像が得られた。

【0242】

【表9】

	試-No.	重量平均径 $\mu m$	酸価 mgKOH/g	GPC分子量 Mn $\times 10^{-3}$	GPC分子量 Mw $\times 10^{-3}$	THF不溶分 wt%	DSC(°C) 最大ピーク
実施例 9	12	8.1	9.4	9,500	-	8	95
比較例 4	13	8.0	9.7	9,700	-	9	96
実施例 10	14	8.2	9.6	9,600	-	7	95
比較例 5	15	8.1	9.5	9,400	-	8	95
実施例 11	16	8.3	9.7	9,600	-	8	96
比較例 6	17	8.2	9.8	9,500	-	2	94
実施例 12	18	8.2	9.4	9,400	-	9	95

【0243】

【表10】

低温低湿下(15℃10%RH)における各試みの評価結果

		濃度むら															
	試-No.	1 日 目		10		20		1,0 00		3 日 目		10		20		1,0 00	
		かり	濃度	濃度	濃度	濃度	かり	かり	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	かり	
実施例 9	12	0.9	1.58	1.57	1.59	1.58	1.6	1.0	1.57	1.58	1.59	1.58	1.8				A
比較例 4	13	0.8	1.57	1.58	1.58	1.57	2.1	1.4	1.58	1.58	1.57	1.59	2.6				B
実施例 10	14	0.7	1.58	1.57	1.59	1.58	1.5	1.1	1.58	1.57	1.59	1.58	1.7				A
比較例 5	15	0.9	1.57	1.58	1.57	1.58	2.0	1.5	1.58	1.57	1.56	1.59	2.6				B
実施例 11	16	0.8	1.58	1.57	1.59	1.58	1.7	1.2	1.58	1.56	1.59	1.58	1.8				A
比較例 6	17	0.8	1.58	1.59	1.57	1.56	2.6	1.8	1.57	1.59	1.58	1.57	3.2				D
実施例 12	18	0.7	1.59	1.56	1.57	1.56	1.8	1.1	1.58	1.59	1.57	1.58	1.7				A

【0244】

【表11】

〔高低高温下(30℃80%RH)における各トナーの評価結果〕

	トナー No.	1日目		10		20		1,000		3日目		10		20		1,000		濃度むら
		カブリ	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	カブリ	カブリ	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	濃度	カブリ	
実施例 9	12	1.2	1.54	1.53	1.54	1.52	0.9	1.7	1.48	1.53	1.51	1.54	1.2					A
比較例 4	13	1.6	1.48	1.52	1.52	1.51	1.2	2.3	1.38	1.42	1.47	1.52	1.8					B
実施例 10	14	1.2	1.51	1.53	1.52	1.53	0.8	1.8	1.49	1.51	1.52	1.53	1.1					A
比較例 5	15	1.7	1.47	1.50	1.51	1.53	1.3	2.4	1.36	1.40	1.45	1.52	1.9					B
実施例 11	16	1.1	1.52	1.52	1.51	1.53	0.9	1.8	1.47	1.51	1.53	1.52	1.2					A
比較例 6	17	2.0	1.41	1.46	1.50	1.52	1.8	3.1	1.30	1.36	1.41	1.47	2.4					C
実施例 12	18	1.0	1.54	1.53	1.52	1.53	0.8	1.5	1.46	1.50	1.53	1.52	1.1					A

## 【0245】

【発明の効果】本発明によれば、画像形成の休止を繰り返しても優れた現像性が得られ、濃度低下が少なく、また濃度立ち上がりの早いトナーを提供することができ

る。また、本発明によれば、定着部材からの画像汚れの発生を抑制することができる。更に本発明は、使用環境によらず高画質が得られ、且つ、クリーニング不良を抑制することができる。